

B1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-315801

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.CI.

C01B 3/38
B01J 23/44
B01J 23/80
H01M 8/06

(21)Application number : 08-331455

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 26.11.1996

(72)Inventor : NEGISHI YOSHIMASA

(30)Priority

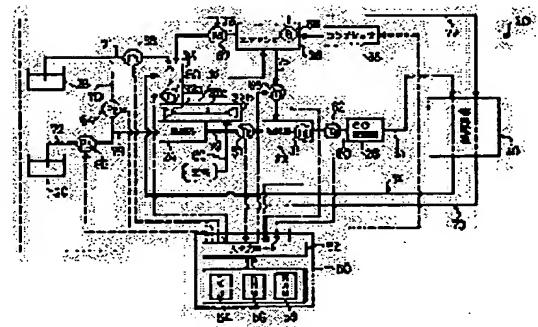
Priority number : 08 97469 Priority date : 26.03.1996 Priority country : JP

(54) FUEL REFORMING METHOD, FUEL REFORMER AND FUEL-CELL SYSTEM PROVIDED WITH THE REFORMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the reformer from being scaled up or the system structure complicated and to reform a raw fuel without lowering the energy efficiency of the entire fuel-cell system.

SOLUTION: The methanol as a raw fuel is mixed with water, vaporized in a vaporizer 24 and supplied to a reformer 22 as a raw fuel gas. The reformer 22 is supplied with compressed air from an air tank 36, and the raw fuel gas is mixed with the compressed air in the reformer. The methanol as the raw gas is oxidized to hydrogen and carbon dioxide, and the methanol is simultaneously steam-reformed to hydrogen and carbon dioxide. At this time, since the heat necessary to the endothermic reforming reaction is sufficed by the heat generated in the oxidation of the methanol, a heat source for supplying the heat required in the reforming reaction need not be provided to the reformer 22.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.05.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

[rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-315801

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51)Int.Cl.⁶
C 01 B 3/38
B 01 J 23/44
23/80
H 01 M 8/06

識別記号 勤内整理番号

F I
C 01 B 3/38
B 01 J 23/44
23/80
H 01 M 8/06

技術表示箇所
M
M
G

審査請求 未請求 請求項の数16 FD (全28頁)

(21)出願番号 特願平8-331455
(22)出願日 平成8年(1996)11月26日
(31)優先権主張番号 特願平8-97469
(32)優先日 平8(1996)3月26日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

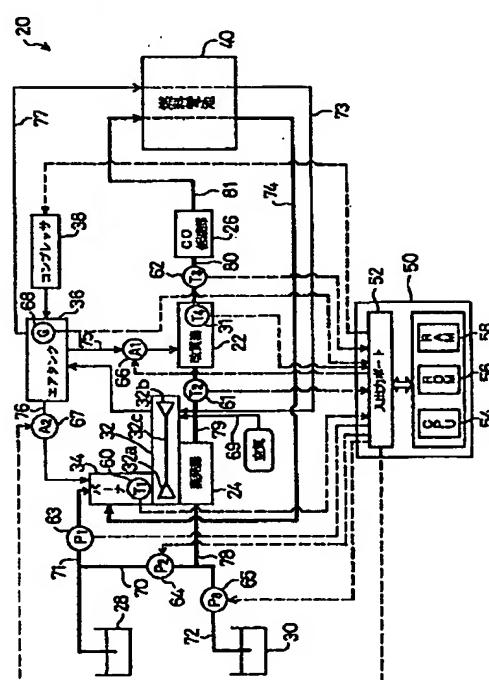
(71)出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(72)発明者 根岸 良昌
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(74)代理人 弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 燃料改質方法と燃料改質装置ならびに該燃料改質装置を備えた燃料電池システム

(57)【要約】

【課題】 装置の大型化やシステム構造の複雑化を抑え、燃料電池システム全体のエネルギー効率を低下させることなく原燃料を改質する。

【解決手段】 原燃料であるメタノールは水と混合された後に蒸発器24において気化され、原燃料ガスとして改質器22に供給される。改質器22はエアタンク36から圧縮空気を供給され、ここで原燃料ガスは圧縮空気と混合される。この改質器22では、原燃料であるメタノールの酸化反応によって水素と二酸化炭素とが生じ、メタノールの水蒸気改質反応によってやはり水素と二酸化炭素とが生じる。このとき吸熱反応である改質反応で要する熱量は、メタノールの酸化反応によって生じる熱量で賄われるため、改質器22には改質反応で要する熱量を供給するための熱源を備える必要がない。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素を原燃料とし、所定の改質部において該原燃料から水素を含む燃料ガスを生成する改質反応を行なう燃料改質方法において、

前記原燃料を含有する原燃料ガスに酸素を供給して、該原燃料ガスの所定の成分について発熱反応である酸化反応を行なわせ、該所定の成分の酸化反応で放出される熱量を利用して、吸熱反応である前記原燃料の改質反応を行なう燃料改質方法。

【請求項2】 請求項1記載の燃料改質方法であって、前記酸化反応に供される前記所定の成分は前記原燃料であり、

前記酸化反応は、前記原燃料を酸化することによって該原燃料を改質する酸化改質反応である燃料改質方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の燃料改質方法において、

前記改質反応を行なう際、前記原燃料を含有する原燃料ガスに対して供給する酸素の割合を、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応によって生ずる熱量と、前記改質反応で要する熱量との関係から決定し、該決定した割合に相当する量の酸素を前記原燃料ガスと混合して前記酸化反応に供する燃料改質方法。

【請求項4】 請求項1または2記載の燃料改質方法において、

前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応で発生する熱量によって前記改質部に生じる温度分布のピークを低下させると共に、吸熱反応である前記改質反応が活発化される温度に達する領域を拡大して、前記所定の成分の酸化反応および前記改質反応を行なう燃料改質方法。

【請求項5】 請求項1または2記載の燃料改質方法であって、

前記改質部に備えられ所定の耐熱性を有する第1の触媒によって、少なくとも前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応を促進し、

該酸化反応を経た前記原燃料ガスを前記改質部が備える第2の触媒に供し、該第2の触媒によって、少なくとも前記改質反応を促進する燃料改質方法。

【請求項6】 炭化水素を原燃料とし、該原燃料から水素を含む燃料ガスを生成する改質反応を行なう燃料改質装置において、

前記改質反応が進行する改質部と、該改質部に対して前記原燃料を含有する原燃料ガスを供給する原燃料供給手段と、

前記原燃料ガスに対して酸素を供給する酸素供給手段とを備え、

前記改質部は、前記酸素供給手段により供給された酸素を用いて、前記原燃料ガスの所定の成分について発熱反応である酸化反応を促進する第1の触媒と、

10

前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応で生じた熱量を利用して、吸熱反応である前記改質反応を促進する第2の触媒とを備える燃料改質装置。

【請求項7】 請求項6記載の燃料改質装置であって、前記酸化反応に供される前記所定の成分は前記原燃料であり、

前記酸化反応は、前記原燃料を酸化することによって該原燃料を改質する酸化改質反応である燃料改質装置。

【請求項8】 請求項6または7記載の燃料改質装置であって、

前記酸素供給手段は、前記原燃料ガスに対して供給する酸素の割合を、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応によって生じる熱量と、前記改質反応で要する熱量との関係から決定し、該決定した割合に相当する量の酸素を前記原燃料ガスに供給する供給酸素量調節手段を備えた燃料改質装置。

【請求項9】 請求項6または7記載の燃料改質装置であって、

前記第1の触媒と前記第2の触媒とが同一物質であり、前記改質部は前記第1および第2の触媒によって形成される均質な触媒層を備える燃料改質装置。

【請求項10】 請求項6または7記載の燃料改質装置であって、

前記第1の触媒は、所定の耐熱性および/または高温下での耐久性を備え、前記第2の触媒が配置された位置よりも、前記改質部に対して前記原燃料ガスが供給される入り口部側に配置された燃料改質装置。

【請求項11】 請求項6または7記載の燃料改質装置であって、

前記改質部において、前記所定の成分の酸化反応で発生する熱量によって前記改質部に生じる温度分布のピークを低下させると共に、吸熱反応である前記改質反応が活発化される温度に達する領域を拡大する温度分布平均化手段を備えた燃料改質装置。

【請求項12】 前記温度分布平均化手段は、前記改質部における前記原燃料ガスの流れの方向に沿って複数の前記酸素供給手段を備えてなる請求項11記載の燃料改質装置。

【請求項13】 前記温度分布平均化手段は、前記所定の成分の酸化反応によって発生した熱量を、前記改質部内部において伝熱によって分散させる熱分散手段である請求項11記載の燃料改質装置。

【請求項14】 前記温度分布平均化手段は、前記原燃料ガスおよび酸素が導入される側の領域に存在する前記触媒の総表面積が、前記改質反応によって生成された前記燃料ガスが排出される側の領域に存在する前記触媒の総表面積に比べて小さい前記改質部からなる請求項11記載の燃料改質装置。

【請求項15】 前記温度分布平均化手段は、前記原燃

30

20

50

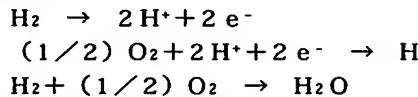
料ガスおよび酸素が導入される側が、前記改質反応によって生成された前記燃料ガスが排出される側よりも大きな流路断面積を有する前記改質部となる請求項11記載の燃料改質装置。

【請求項16】 請求項6および7記載の燃料改質装置と、該燃料改質装置から前記燃料ガスの供給を受けて発電を行なう燃料電池とを備える燃料電池システム。

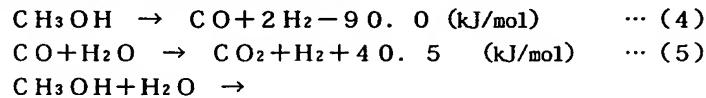
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料改質装置と燃料改質方法および燃料電池システムに関し、詳しくは、炭化水素からなる原燃料を水素リッチな燃料ガスに改質して燃料電池に供給する燃料改質装置と燃料改質方法および燃料電池システムに関する。



【0004】 燃料電池は使用する電解質の種類や運転温度等により分類されるが、これら燃料電池の中で、固体高分子型燃料電池、リン酸型燃料電池、溶融炭酸塩電解質型燃料電池などでは、その電解質の性質から、二酸化炭素を含んだ酸化ガスや燃料ガスを使用することが可能である。そこで、通常これらの燃料電池では、空気を酸化ガスとして用い、メタノールや天然ガス等の炭化水素系の原燃料を水蒸気改質して生成した水素含有ガスを燃



【0007】 メタノールを水蒸気改質するときの反応では、(4)式で示したメタノールの分解反応と(5)式で示した一酸化炭素の変成反応とが同時に進行し、全体として(6)式の反応が起こる。このように、原燃料を改質する反応は吸熱反応であるため、従来は、改質器にバーナやヒータ等を設けて加熱を行ない、改質反応に必要な熱量を供給していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、改質反応に要する熱量を供給するために上記したような加熱用のバーナを設ける構成とする場合には、改質器にバーナを併設したり、このバーナに燃焼のための燃料や空気等を供給するための配管を行なう必要があるためにシステム構造の複雑化を招き、装置全体が大型化するという問題があった。特に、上記燃料電池および改質器を備える燃料電池システムを、車両駆動用の電源として車両に搭載する場合のように、燃料電池システムを設置可能なスペースが限られているとき等には採用し難い場合があった。また、加熱用にヒータを用いる場合には、上記した装置の大型化や構造の複雑化などの問題の他に、ヒータ

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、燃料の有する化学エネルギーを、機械エネルギーや熱エネルギーを経由することなく直接電気エネルギーに変換する装置であり、高いエネルギー効率が実現可能である。よく知られた燃料電池の形態としては、電解質層を挟んで一対の電極を配置し、一方の電極(陰極側)に水素を含有する燃料ガスを供給すると共に他方の電極(陽極側)に酸素を含有する酸化ガスを供給するものであり、両電極で起きる電気化学反応を利用して起電力を得る。以下に、燃料電池で起こる電気化学反応を表わす式を示す。(1)式はアノードにおける反応、(2)式はカソードにおける反応を表わし、燃料電池全体では(3)式に示す反応が進行する。

【0003】

… (1)

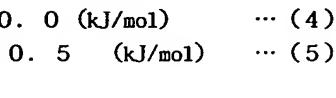
… (2)

… (3)

料ガスとして用いている。

【0005】 そのため、このような燃料電池を備える燃料電池システムには改質器が設けられており、この改質器において原燃料の改質を行ない燃料ガスを生成している。以下に、改質器における原燃料の改質反応について説明する。ここでは、メタノールを原燃料とし、これを水蒸気改質する場合について説明する。

【0006】



を駆動するためのエネルギーが必要となるためにシステム全体のエネルギー効率が低下するという問題もあった。例えば、改質器の加熱を行なうこのヒータに対して、燃料電池で発電した電力を供給する構成とするならば、ヒータに供給するエネルギー量を考慮して燃料電池の容量を予め大きく設定しておかなくてはならない。

【0009】 また、従来の改質器では、燃料電池の負荷が増大して燃料ガスの供給量を増やしたい場合であっても速やかに対応することが難しいという問題があった。すなわち、(6)式に示した改質反応は上述したように吸熱反応であるが、吸熱反応は一般的に反応速度が遅いため、改質反応の処理量を急激に増やすことは難しかった。吸熱反応である改質反応は改質器に対する加熱量を増やすことで活発化することが可能であるが、改質器の温度が上昇し過ぎると改質器に備えた触媒が劣化するなどの問題を生じてしまう。また、触媒が劣化しないように加熱量を充分に抑えてしまうと、加熱によって改質反応を活発化する効果があまり得られなくなってしまう。予想される必要最大量の改質ガスを容易に生成可能となるように改質器の容量を予め充分に確保しておく方法も

考えられるが、この場合には改質器の大型化を招いてしまうことになり採用し難い。

【0010】さらに、ヒータ等の外部熱源を用いて改質器の加熱を行なう場合には、改質器内部の温度分布が、改質器の入り口部近傍では低くなり出口近傍では高くなってしまうという問題を生じる。図21は、加熱用のヒータを備えた改質器の内部における温度分布を表わす図である。このような改質器では、原燃料であるメタノールと水蒸気とが導入される入り口部においては、吸熱反応である改質反応の進行とともに改質器内部の温度が下降する。この間もヒータは熱量を供給し続けているが、改質反応による吸熱量が多い間は改質器内部の温度は下がってしまう。原燃料が次第に消費されて吸熱反応である改質反応の進行が緩やかになると、ヒータからの加熱量が吸熱反応で要する熱量に追いつくようになり、改質器内部の温度は上昇を始める。このように、改質器の入り口付近で一旦温度が下降してしまうことは、吸熱反応である改質反応の速度を低下させ、ひいては改質器の単位容積当たりの効率の低下につながる。また、出口付近で温度が上昇することは、発熱反応である(5)式に示すシフト反応を進み難くするため、改質された燃料ガス中の一酸化炭素濃度を上昇させてしまう。

【0011】本発明の燃料改質方法と燃料改質装置ならびに該燃料改質装置を備えた燃料電池システムは、こうした問題を解決し、装置を大型化したりシステム構造を複雑化することなく、また、燃料電池システム全体のエネルギー効率を低下させることなく原燃料を改質して、一酸化炭素濃度の低い燃料ガスを生成することを目的としてなされ、次の構成を採った。

【0012】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明の燃料改質方法は、炭化水素を原燃料とし、所定の改質部において該原燃料から水素を含む燃料ガスを生成する改質反応を行なう燃料改質方法において、前記原燃料を含有する原燃料ガスに酸素を供給して、該原燃料ガスの所定の成分について発熱反応である酸化反応を行なわせ、該所定の成分の酸化反応で放出される熱量を利用して、吸熱反応である前記原燃料の改質反応を行なうことを要旨とする。

【0013】以上のように構成された本発明の燃料改質方法は、炭化水素からなる原燃料を含有する原燃料ガスに対して酸素を供給し、この酸素を用いて原燃料ガスの所定の成分について発熱反応である酸化反応を行なわせる。この所定の成分の酸化反応で放出される熱量を利用して、吸熱反応である前記原燃料の改質反応を行なって、水素を含む燃料ガスを生成する。

【0014】このような燃料改質方法によれば、原燃料を含有する原燃料ガスに対して酸素を供給するため、原燃料ガスの所定の成分について発熱反応である酸化反応を行なわせることができる。このような発熱反応である

酸化反応と吸熱反応である前記改質反応とを組み合わせ、発熱反応で生じた熱量を吸熱反応で用いることによって、前記原燃料の改質反応で要する熱量を供給するために外部から加える熱量を削減することが可能となる。そのため、このような燃料改質方法に従って改質反応を行なう燃料改質装置を構成すれば、改質反応で要する熱量を確保するために燃料改質装置に設ける熱源を小型化することができると共に、燃料改質装置全体を小型化することが可能となる。

【0015】ここで、前記酸化反応に供される前記所定の成分は前記原燃料であり、前記酸化反応は、前記原燃料を酸化することによって該原燃料を改質する酸化改質反応である構成とすることも好ましい。

【0016】このような場合には、前記原燃料ガスに酸素が供給されたときに、前記原燃料が酸化される酸化改質反応が行なわれ、この酸化改質反応で生じた熱量は、吸熱反応である前記原燃料の改質反応に利用される。このように、原燃料の改質反応で要する熱量を供給する酸化反応においても原燃料の改質が行なわれて水素が生成されるため、前記改質反応に熱量を供給するために前記改質反応以外の反応を行なっても、改質された燃料ガスの水素分圧が低下してしまうことを抑えることができる。

【0017】さらに本発明の燃料改質方法において、前記改質反応を行なう際、前記原燃料を含有する原燃料ガスに対して供給する酸素の割合を、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応によって生ずる熱量と、前記改質反応で要する熱量との関係から決定し、該決定した割合に相当する量の酸素を前記原燃料ガスと混合して前記酸化反応に供することとしても良い。

【0018】このような場合には、前記改質反応で要する熱量を、前記改質部内部において不足なく用意することが可能となる。ここで、前記改質反応で要する全熱量を供給可能となるように所定の量の酸素を前記原燃料ガスに供給する構成とするならば、前記改質反応で要する熱量を確保するために外部から熱量を供給する必要がなくなる。そのため、このような燃料改質方法に従って改質反応を行なう燃料改質装置を構成すれば、この燃料改質装置に熱源を設ける必要がなくなるため燃料改質装置全体を小型化することが可能となる。さらに、このような熱源が不要となると共にこの熱源を稼働させるための燃料を供給する配管やエネルギーを供給するための配線も不要となるため、燃料改質装置を備えるシステム全体の構造を簡素化することができる。

【0019】また、原燃料ガスに供給する酸素の量を、前記酸化反応によって生ずる熱量と、前記改質反応で要する熱量との関係から決定することにより、前記改質反応で要する熱量を不足なく用意できるだけでなく、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応で生じる熱量と前記改質反応で要する熱量とのバランスをとって、余剰の熱

量を発生させないことが可能になる。従って、不必要に前記改質部を昇温させることによって、放熱などのためにはエネルギーが失われるという無駄を抑えることができる。

【0020】さらに、前記酸化反応で発生する熱量と前記改質反応で要する熱量との関係から供給する酸素量を決定することにより、前記酸化反応の割合が不必要に大きくなることを抑えることができる。これによって、前記酸化反応によって水素以外の成分が生じる場合や、この酸化反応によって水素が生じてもメタノール1分子当たりに生じる水素分子の数が前記改質反応で生じる水素分子の数よりも少ない場合には、生成される燃料ガス中の水素分圧が低下するのを抑えることができる。

【0021】また、本発明の燃料改質方法において、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応で発生する熱量によって前記改質部に生じる温度分布のピークを低下させると共に、吸熱反応である前記改質反応が活発化される温度に達する領域を拡大して、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応および前記改質反応を行なう構成も好ましい。

【0022】このような場合には、前記改質部に生じる温度分布のピークを低下させることによって、改質部の温度が上昇し過ぎるために起きる弊害を抑えることができる。例えば、所定以上の高温になることで、改質部に備えられ前記改質反応を促進する触媒が劣化してしまったり、前記酸化反応および前記改質反応以外の非所望の反応が起こって、不要な副生成物が生じてしまうことがない。また、吸熱反応である前記改質反応が活発化される温度に達する領域が拡大されることから、前記改質部における単位容積当たりの改質反応効率が向上して、この改質部を小型化することが可能となる。

【0023】さらに、本発明の燃料改質方法において、前記改質部に備えられ所定の耐熱性を有する第1の触媒によって、少なくとも前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応を促進し、該酸化反応を経た前記原燃料ガスを前記改質部が備える第2の触媒に供し、該第2の触媒によって、少なくとも前記改質反応を促進することとしても良い。

【0024】このような燃料改質方法では、所定の耐熱性を有する第1の触媒によって、発熱を伴う前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応が促進されるため、酸化反応が進行することでこの酸化反応が起こっている領域の温度が上昇しても、第1の触媒が劣化してしまうことがない。また、酸化反応が起こっている領域の温度が上昇しても第1の触媒が劣化し難いことから、この酸化反応をさらに活発化することによって改質器を小型化することができる。すなわち、第1の触媒を備える領域において容積当たりの発熱効率を上昇させることで、第1の触媒を備える領域を小型化しても充分な熱量を発生させることができるとなる。

【0025】さらに、前記酸化反応を経た前記原燃料ガスを第2の触媒に供するため、第2の触媒においては先の酸化反応で発生した熱量を用いながら吸熱反応である前記改質反応が進行する。ここで、前記改質反応は炭化水素から水素を生成する反応であるため、一般にこの改質反応を構成する反応として、一酸化炭素と水とから二酸化炭素と水素とを生成する反応を含む。この反応は発熱を伴うシフト反応であるため、周囲の温度が低い方が反応は促進される。そのため、第2の触媒の下で前記改質反応の進行と共に熱量が消費されて改質部の温度が低下すると、上記したシフト反応が促進されて一酸化炭素濃度が低減され、一酸化炭素濃度の低い燃料ガスを生成することができる。

【0026】本発明の燃料改質装置は、炭化水素を原燃料とし、該原燃料から水素を含む燃料ガスを生成する改質反応を行なう燃料改質装置において、前記改質反応が進行する改質部と、該改質部に対して前記原燃料を含有する原燃料ガスを供給する原燃料供給手段と、前記原燃料ガスに対して酸素を供給する酸素供給手段とを備え、前記改質部は、前記酸素供給手段により供給された酸素を用いて、前記原燃料ガスの所定の成分について発熱反応である酸化反応を促進する第1の触媒と、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応で生じた熱量を利用して、吸熱反応である前記改質反応を促進する第2の触媒とを備えることを要旨とする。

【0027】以上のように構成された燃料改質装置では、改質部に対して炭化水素からなる原燃料が供給され、この原燃料に対して酸素が供給される。改質部では、供給された酸素を用い、前記原燃料を含有する原燃料ガスの所定の成分について、発熱反応である酸化反応が第1の触媒によって促進される。さらに改質部では、この酸化反応で生じた熱量を利用して、吸熱反応であつて前記原燃料から水素を含む燃料ガスを生成する改質反応が第2の触媒によって促進される。

【0028】このような燃料改質装置によれば、原燃料を含有する原燃料ガスに対して酸素を供給するため、原燃料ガスの所定の成分について発熱反応である酸化反応を行なわせることができる。このように燃料改質装置内部で発熱反応を進行させるため、この燃料改質装置内部で発生する熱量を利用して吸熱反応である前記原燃料の改質反応を行なうことができ、前記原燃料の改質反応で要する熱量を供給するために外部から加える熱量を削減することができる。そのため、改質反応で要する熱量を確保するために燃料改質装置に設ける熱源を小型化することができると共に、燃料改質装置全体を小型化することができる。

【0029】ここで、前記酸化反応に供される前記所定の成分は前記原燃料であり、前記酸化反応が、前記原燃料を酸化することによって該原燃料を改質する酸化改質反応である構成も好ましい。

【0030】このような燃料改質装置においては、前記原燃料ガスに酸素が供給されたときに、前記原燃料が酸化される酸化改質反応が行なわれ、この酸化改質反応で生じた熱量は、吸熱反応である前記原燃料の改質反応に利用される。このように、原燃料の改質反応で要する熱量を供給する酸化反応においても原燃料の改質が行なわれて水素が生成されるため、前記改質反応に熱量を供給するために前記改質反応以外の反応を行なっても、改質された燃料ガスの水素分圧が低下してしまうことを抑えることができる。

【0031】さらに本発明の燃料改質装置において、前記酸素供給手段は、前記原燃料ガスに対して供給する酸素の割合を、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応によって生じる熱量と、前記改質反応で要する熱量との関係から決定し、該決定した割合に相当する量の酸素を前記原燃料ガスに供給する供給酸素量調節手段を備えた構成も好適である。

【0032】このような場合には、原燃料ガスに供給する酸素の量を、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応によって生ずる熱量と、前記改質反応で要する熱量との関係から決定するため、前記改質反応で要する熱量を、前記改質部内部において不足なく用意することができる。ここで、前記改質反応で要する全熱量を供給可能となるように所定の量の酸素を前記原燃料ガスに供給する構成とするならば、前記改質反応で要する熱量を確保するための熱源を設ける必要がなくなるため、燃料改質装置全体を小型化することが可能となる。さらに、このような熱源が不要となると共にこの熱源を稼働させるための燃料を供給する配管やエネルギーを供給するための配線も不要となるため、燃料改質装置を備えるシステム全体の構造を簡素化することができる。

【0033】また、原燃料ガスに供給する酸素の量を、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応によって生ずる熱量と、前記改質反応で要する熱量との関係から決定することにより、前記改質反応で要する熱量を不足なく用意できるだけでなく、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応で生じる熱量と前記改質反応で要する熱量とのバランスをとって、余剰の熱量を発生させないことが可能になる。従って、不必要に前記改質部を昇温させることによって、放熱などのためにエネルギーが失われるという無駄を抑えることができる。

【0034】さらに、前記酸化反応で発生する熱量と前記改質反応で要する熱量との関係から供給する酸素量を決定することにより、前記酸化反応の割合が不必要に大きくなることを抑えることができる。これによって、前記酸化反応によって燃料電池の電池反応と無関係な成分が生じる場合や、前記酸化反応によって水素が生じてもメタノール1分子当たり生じる水素分子の数が前記改質反応で生じる水素分子の数よりも少ない場合には、燃料改質装置で生成される燃料ガス中の水素分圧が低下するの

を抑えることができる。

【0035】また、本発明の燃料改質装置において、前記第1の触媒と前記第2の触媒とが同一物質であり、前記改質部は前記第1および前記第2の触媒によって形成される均質な触媒層を備える構成も好適である。

【0036】このような燃料改質装置では、前記第1の触媒と前記第2の触媒とが同一物質であるため、単一の触媒によって、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応と前記改質反応とが促進される。ここで、この単一の触媒は均質な触媒層を形成するため、燃料改質装置の構成を単純化することができ、この燃料改質装置の製造が容易になる。さらに、前記酸化反応が進行する領域で同時に前記改質反応も進行し得るため、発熱反応と同時に吸熱反応を行なわせて燃料改質装置の容積当たりの改質効率を向上することができる。改質反応効率を向上することによって、燃料改質装置を小型化することも可能となる。また、前記酸化反応と前記改質反応とが同時に起こっている領域では生じた熱量がその場で消費されるため、酸化反応で生じた熱量を改質反応が起こる領域に伝えることによる放熱損失を抑えることもできる。

【0037】また、本発明の燃料改質装置において、前記第1の触媒は、所定の耐熱性および／または高温下での耐久性を備え、前記第2の触媒が配された位置よりも、前記改質部に対して前記原燃料ガスが供給される入り口部側に配置されたこととしても良い。

【0038】このような場合には、前記第1の触媒が所定の耐熱性および／または高温下での耐久性を備えているため、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応によって大量の熱量が発生しても、この第1の触媒が劣化するおそれがない。従って、改質部において、第1の触媒を備える領域に対して大量の酸素を供給して前記酸化反応を活発化し、前記第1の触媒を備える領域の容積当たりの酸化反応の効率を向上させることができるために、改質部ひいては燃料改質装置を小型化することが可能となる。また、燃料改質装置を耐久性に優れたものにすることができる。

【0039】さらに、前記第1の触媒が前記第2の触媒よりも前記改質部の入り口側に配されることから、前記改質反応に先だって前記酸化反応が行なわれることになり、前記改質部の出口側では吸熱反応である前記改質反応のために温度が低下する。ここで、前記改質反応は炭化水素から水素を生成する反応であるため、一般にこの改質反応を構成する反応として、一酸化炭素と水とから二酸化炭素と水素とを生成する反応を含む。この反応は発熱を伴うシフト反応であるため、周囲の温度が低い方が反応は促進される。そのため、前記改質部の出口付近で前記改質反応の進行と共に熱量が消費されて改質部の温度が低下すると、上記したシフト反応が促進されて一酸化炭素濃度が低減され、一酸化炭素濃度の低い燃料ガスを生成することができる。

【0040】さらに本発明の燃料改質装置は、前記改質部において、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応で発生する熱量によって前記改質部に生じる温度分布のピークを低下させると共に、吸熱反応である前記改質反応が活発化される温度に達する領域を拡大する温度分布平均化手段を備えた構成も好ましい。

【0041】このような場合には、発熱反応である前記酸化反応が起こるときに、生じた熱量が前記改質部において平均化されて分布する。従って、改質部において局所的に温度が上がりすぎることがないため、改質部に備えた触媒が高温のために劣化してしまうことがない。また、改質部内の温度が平均化されることによって、酸化改質反応が活発に行なわれていない領域の温度も上昇する。このような領域では前記改質反応が行なわれているが、改質反応は吸熱反応であるため温度が上昇することによって活発化される。従って、改質部内の温度を平均化することによって改質部の単位容積当たりの改質効率を向上させることができ、燃料改質装置の小型化を図ることが可能になる。

【0042】ここで、前記温度分布平均化手段は、前記改質部における前記原燃料ガスの流れの方向に沿って複数の前記酸素供給手段を備えてなることとしても良い。このような場合には、改質部に対する酸素の供給が複数箇所から行なわれるため、発熱を伴う前記酸化反応の活性のピークもそれに応じて複数箇所に生じる。そのため、改質部に供給する酸素量が同じであっても、一箇所だけから酸素を供給する場合に比べてピーク時の温度が低くなり、また、温度上昇がピークとなる箇所が増えるために所定温度以上となる領域が拡大する。従って、改質部内で局所的に温度が上がりすぎることがないため触媒の劣化を防止することができ、また、吸熱反応である前記改質反応の活発領域を拡大することができるため改質部における改質効率を向上させることができる。

【0043】また、前記温度分布平均化手段は、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応によって発生した熱量を、前記改質部内部において伝熱によって分散させる熱分散手段としてもよい。このような場合には、改質部において酸素が供給された領域で前記酸化反応が起こって発熱しても、この生じた熱量が熱分散手段によって改質部内部に分散される。従って、前記酸化反応による発熱がピークに達する領域でも生じた熱量が分散されるため局所的に温度が上がりすぎることがなく、触媒の劣化を防ぐことができる。また、前記酸化反応によって生じた熱量が改質部内部に分散して前記酸化反応が活発でない領域の温度を上昇させるため、これらの領域では吸熱反応である前記改質反応が活発化されて改質部における容積当たりの改質効率が向上し、燃料改質装置の小型化が可能となる。

【0044】また、前記温度分布平均化手段は、前記原燃料ガスおよび酸素が導入される側の領域に存在する前

記触媒の総表面積が、前記改質反応によって生成された前記燃料ガスが排出される側の領域に存在する前記触媒の総表面積に比べて小さい前記改質部からなることとしてもよい。このような場合には、前記原燃料ガスおよび酸素が導入される側であって触媒の総表面積が小さい側の領域において、発熱反応である酸化反応の反応速度を抑えることができる。通常は、吸熱反応である改質反応よりも発熱反応である酸化反応の方が反応速度反応速度が速いために、酸素が導入される側の領域では、改質反応で要する熱量よりも酸化反応で生じる熱量が上回り、改質部内の温度が上昇する。上記したように、原燃料ガスおよび酸素が導入される側の領域で触媒の総表面積を変えて酸化反応の反応速度を抑えることによって、酸化反応に起因する温度上昇を緩和して改質部内部の温度分布を平均化することができる。したがって、改質部に充填される触媒金属で形成された触媒ペレットの粒子の大きさを、ガスの導入側と排出側とで異ならせるなどの簡便な方法によって、装置や配管の複雑化などを伴うことなく、改質部内部の温度分布を平均化することができる。これによって、改質部内が高温となることに起因する触媒の劣化を防止し、改質部内における容積当たりの改質効率を向上させることができるとなる。

【0045】さらに、前記温度分布平均化手段は、前記原燃料ガスおよび酸素が導入される側が、前記改質反応によって生成された前記燃料ガスが排出される側よりも大きな流路断面積を有する前記改質部よりなることとしてもよい。このような構成とすれば、流路断面積が大きく形成されたガスの導入側ではガスの流速が遅くなり、流路断面積が小さく形成されたガスの排出側ではガスの流速が速くなる。このような改質部では、ガス流速の遅いガスの導入側の領域において発熱反応である酸化反応の反応速度を抑えることができる。発熱反応である酸化反応の反応速度を抑えることによって、改質反応に対する酸化反応の相対的な速度が遅くなり、これによって酸化反応に起因する温度上昇が緩和され、改質部内部の温度分布が平均化される。したがって、改質部の形状を、ガスの導入側の流路断面積がガスの排出側の流路断面積よりも大きくなるように形成するといった簡便な方法によって、装置や配管の複雑化などを伴うことなく、改質部内部の温度分布を平均化することができる。これによって、改質部内が高温となることに起因する触媒の劣化を防止し、改質部内における容積当たりの改質効率を向上させることができるとなる。

【0046】ここで、改質部の流路断面積とは、改質部においてガスの流れ方向に垂直な面をいう。したがって、ガスの流れ方向に垂直な面の面積が次第に小さくなる構成となつていればよく、ガスの導入側の流路断面積をガスの排出側の流路断面積よりも大きくなるように形成した改質部においては、ガスの流れ方向が必ずしも一方向である必要はない。例えば、改質部を円柱状に形成

し、円柱の外周面方向からガスを導入して円柱の中心軸方向にガスを排出する構成としても、ガスの流れ方向に垂直な面の面積を次第に小さくすることができる。

【0047】本発明の燃料電池システムは、本発明の燃料改質装置と、該燃料改質装置から前記燃料ガスの供給を受けて発電を行なう燃料電池とを備えたことを要旨とする。

【0048】このような燃料電池システムによれば、前記原燃料ガスの所定の成分の酸化反応によって生じる熱量を利用して、吸熱反応である前記改質反応を行なうため、改質反応で要する熱量を供給するために外部から供給する熱量を削減することができる。特に、前記燃料改質装置において、前記改質部に供給する酸素量を、前記酸化反応で生じる熱量と前記改質反応で要する熱量との関係から決定する場合には、前記改質反応で要する全熱量を前記酸化反応で生じる熱量によって賄うことが可能となるため、前記改質反応で要する熱量を供給するために別途熱源を設ける必要がない。したがって、この燃料電池システムに備えられた燃料改質装置が熱源を設けることによって大型化することができない。また、加熱のための熱源が不要となることから、熱源を稼働させるための燃料やエネルギーを供給することも不要となるため、本発明の燃料電池システムにおいては、システム全体の構造の複雑化を抑え、エネルギー効率を向上させることができとなる。

【0049】また、この燃料電池システムが備える燃料改質装置において、その改質部に熱量を伝熱によって分散させる熱分散手段を設け、生じる温度分布のピークを低下させると共に、所定温度以上の温度に達する領域を拡大する構成とするならば、この燃料電池システムが備える燃料電池の負荷が急激に増大する場合にも速やかに対応可能となるという効果を奏する。例えば、燃料電池システムの起動時など燃料改質装置で行なう改質反応を急激に活発化したい場合に、大量の原燃料ガスと共にこの原燃料ガス量に見合った大量の酸素を供給しても、前記酸化反応によって生じた熱量は前記熱分散手段によって分散されるので、改質部で一時的、局所的にでも温度が上がりすぎて触媒劣化などの不都合が生じることがない。従って、短時間で多くの燃料ガスを改質することができ、速やかに必要量の燃料ガスを燃料電池に供給可能となる。

【0050】

【発明の他の態様】本発明は、以下のような他の態様をとることも可能である。すなわち、本発明の第1の態様としては、本発明の燃料改質方法および燃料改質装置であって、前記酸化反応に供される前記所定の成分は、前記原燃料の分解反応によって生成した一酸化炭素および/または水素である態様を挙げることができる。

【0051】炭化水素は一般的に分解反応によって一酸化炭素および水素を生成可能であるため、これら一酸化

炭素および/または水素を酸化するときに生じる熱量を利用する構成とするならば、本発明の燃料改質方法および燃料改質装置において、広い範囲の炭化水素を原燃料として利用利用することが可能となる。

【0052】また、本発明の第2の態様としては、本発明の燃料電池システムを車両駆動用の電源として搭載した電気自動車を挙げることができる。

【0053】このような場合には、本発明の燃料電池システムが、搭載可能なスペースにも厳しい限界があつてシステム全体の重量にも規制のある移動用の電源として用いられるため、本発明の燃料電池システムの効果をより有利に実現できる。改質装置の内部において、改質反応を行なうと共に改質反応に要する熱量をも発生させることによって、システム構造の簡素化、軽量化が容易に達成され、このような電気自動車では、メインテナンスの軽減、部品点数の低減、組立作業の簡易化、製造コストの削減などの効果が得られる。

【0054】

【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。図1は、本発明の好適な一実施例である燃料電池システム20の構成を示す概略構成図である。燃料電池システム20は、メタノールを貯留するメタノールタンク28、水を貯留する水タンク30、燃焼ガスを発生するバーナ34、空気の圧縮を行なう圧縮機32、バーナ34や圧縮機32を併設した蒸発器24、改質反応により燃料ガスを生成する改質器22、燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減するCO低減部26、電気化学反応により起電力を得る燃料電池40、圧縮空気を蓄えるエアタンク36、圧縮空気を補助的に供給するコンプレッサ38、コンピュータにより構成される制御部50を主な構成要素とする。まず最初に、燃料電池システム20における発電の主体である燃料電池40について説明する。

【0055】燃料電池40は、固体高分子電解質型の燃料電池であり、構成単位である単セル48を複数積層したスタック構造を有している。図2は、燃料電池40を構成する単セル48の構成を示す断面図である。単セル48は、電解質膜41と、アノード42およびカソード43と、セパレータ44、45とから構成されている。

【0056】アノード42およびカソード43は、電解質膜41を両側から挟んでサンドイッチ構造を成すガス拡散電極である。セパレータ44、45は、このサンドイッチ構造をさらに両側から挟みつつ、アノード42およびカソード43との間に、燃料ガスおよび酸化ガスの流路を形成する。アノード42とセパレータ44との間には燃料ガス流路44Pが形成されており、カソード43とセパレータ45との間には酸化ガス流路45Pが形成されている。セパレータ44、45は、図2ではそれ

それ片面にのみ流路を形成しているが、実際にはその両面にリブが形成されており、片面はアノード42との間で燃料ガス流路44Pを形成し、他面は隣接する単セルが備えるカソード43との間で酸化ガス流路45Pを形成する。このように、セパレータ44、45は、ガス拡散電極との間でガス流路を形成するとともに、隣接する単セル間で燃料ガスと酸化ガスの流れを分離する役割を果たしている。もとより、単セル48を積層してスタック構造を形成する際、スタック構造の両端に位置する2枚のセパレータは、ガス拡散電極と接する片面にだけリブを形成することとしてもよい。

【0057】ここで、電解質膜41は、固体高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたプロトン伝導性のイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。本実施例では、ナフィオン膜（デュポン社製）を使用した。電解質膜41の表面には、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金が塗布されている。触媒を塗布する方法としては、白金または白金と他の金属からなる合金を担持したカーボン粉を作製し、この触媒を担持したカーボン粉を適当な有機溶剤に分散させ、電解質溶液（例えば、Aldrich Chemical社、Nafion Solution）を適量添加してペースト化し、電解質膜41上にスクリーン印刷するという方法をとった。あるいは、上記触媒を担持したカーボン粉を含有するペーストを膜成形してシートを作製し、このシートを電解質膜41上にプレスする構成も好適である。

【0058】アノード42およびカソード43は、共に炭素繊維からなる糸で織成したカーボンクロスにより形成されている。なお、本実施例では、アノード42およびカソード43をカーボンクロスにより形成したが、炭素繊維からなるカーボンペーパーまたはカーボンフェルトにより形成する構成も好適である。

【0059】セパレータ44、45は、ガス不透過の導電性部材、例えば、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質カーボンにより形成されている。セパレータ44、45はその両面に、平行に配置された複数のリブを形成しており、既述したように、アノード42の表面とで燃料ガス流路44Pを形成し、隣接する単セルのカソード43の表面とで酸化ガス流路45Pを形成する。ここで、各セパレータの表面に形成されたリブは、両面ともに平行に形成する必要はなく、面毎に直行するなど所定の角度をなすこととしてもよい。また、リブの形状は平行な溝状である必要はなく、ガス拡散電極に対して燃料ガスまたは酸化ガスを供給可能であればよい。

【0060】以上、燃料電池40の基本構造である単セル48の構成について説明した。実際に燃料電池40として組み立てるときには、セパレータ44、アノード42、電解質膜41、カソード43、セパレータ45の順序で構成される単セル48を複数組積層し（本実施例で

は100組）、その両端に緻密質カーボンや銅板などにより形成される集電板46、47を配置することによって、スタック構造を構成する。

【0061】以下、燃料電池システム20を構成する燃料電池40以外の構成要素およびそれらの接続関係について順次説明する。蒸発器24は、メタノールタンク28および水タンク30からメタノールと水の供給を受け、これらメタノールと水とを気化させる装置である。蒸発器24は、既述したようにバーナ34と圧縮機32とを併設しているが、後述するように圧縮機32を介してバーナ34の燃焼熱が導かれ、この燃焼熱が蒸発器24の備える図示しない熱交換器に伝えられて、蒸発器24に供給されたメタノールと水とを沸騰、気化させる。

【0062】メタノールタンク28から蒸発器24に原燃料であるメタノールを送り込むメタノール流路70には第2ポンプ64が設けられており、蒸発器24に供給するメタノール量を調節可能となっている。この第2ポンプ64は、制御部50と電気的に接続されており、制御部50から出力される信号によって駆動され、蒸発器24に供給するメタノール流量を調節する。

【0063】水タンク30から蒸発器24に水を送り込む給水路72には第3ポンプ65が設けられており、蒸発器24に供給する水の量を調節可能となっている。この第3ポンプ65は、第2ポンプ64と同じく制御部50と電気的に接続されており、制御部50から出力される信号によって駆動され、蒸発器24に供給する水量を調節する。上記メタノール流路70と給水路72とは合流して第1燃料供給路78を形成し、この第1燃料供給路78は蒸発器24に接続する。メタノール流量と水量とは上記第2ポンプ64と第3ポンプ65とによって調節されるため、所定量ずつ混合されたメタノールと水とは第1燃料供給路78を介して蒸発器24に供給される。

【0064】蒸発器24に併設された圧縮機32は、燃料電池40から排出される酸化排ガスを取り込んでこれを圧縮し、エアタンク36に加圧供給するための装置である。圧縮機32は、タービン32aおよびコンプレッサ32bを備え、これらは羽根車型に成形されている。タービン32aおよびコンプレッサ32bは同軸上のシャフト32cで連結されており、タービン32aを回転駆動することにより、コンプレッサ32bを回転駆動することができる。蒸発器24にはさらにバーナ34が併設されているが、このバーナ34からの高温の燃焼ガスによってタービン32aは駆動される。

【0065】タービン32aの回転と共にコンプレッサ32bも回転し、このコンプレッサ32bは燃料電池システム20を循環する酸素を含有するガスの圧縮を行なう。コンプレッサ32bへは、空気導入路69を介して外気が取り込み可能となっており、また、燃料電池40の酸素極側から排出される酸化排ガスが酸化排ガス路7

3を介して供給されている。この酸化排ガスは、燃料電池40を経由することによって所定の温度に昇温しており、所定の圧力をも有しているため、このエネルギーを再利用する目的でこのように再び燃料電池システム20を取り込んで、酸素を含有するガスとして再利用している。しかしながら酸化排ガスは燃料電池40において所定量の酸素が消費されてしまっているため、含有する酸素量は空気よりも少ない。また、酸素を含有するガスとして燃料電池システム20を循環するガスは、後述するようにその所定量がバーナ34および改質器22において消費される。そこでコンプレッサ32bは、燃料排ガスと共に外気も取り込んで燃料電池システム20の所定の部位に供給する酸素量を確保している。このようにコンプレッサ32bで圧縮されるのは、外気と酸化排ガスとの混合気体であるが、以後コンプレッサ32bで圧縮された気体を圧縮空気と呼ぶことにする。

【0066】ここで、タービン32aは、バーナ34からの高温の燃焼ガスにより駆動されるので、耐熱性および耐久性を実現するために超耐熱合金やセラミックス等により形成される。本実施例では、ニッケルベースの合金（インコネル700、インコネル社）を使用した。また、コンプレッサ32bは、軽量なアルミニウム合金により形成される。

【0067】このように加圧された圧縮空気はエアタンク36に一旦供給された後、後述するようにバーナ34や燃料電池40の酸素極側および改質器22に供給される。なお、エアタンク36には、エアタンク36内の空気圧を測定する圧力センサ68が設けられており、さらにエアタンク36内の空気量が不足するときこれを補うためのコンプレッサ38が併設されている。圧力センサ68は、制御部50と電気的に接続されている。制御部50は、この圧力センサ68からの入力信号を基にエアタンク36内の空気量を判断し、空気量が不足であると判断した場合にはコンプレッサ38に対して駆動信号を出力し、エアタンク36内に供給される圧縮空気量が充分量となるよう制御する。燃料電池システム20が定常状態で運転されているときには、エアタンク36は圧縮機32がら充分量の圧縮空気を供給することができるため、このコンプレッサ38は、主にシステムの起動時などに用いられる。

【0068】タービン32aを駆動するバーナ34は、燃焼のための燃料を、燃料電池40の陰極側およびメタノールタンク28から供給される。燃料電池40は、メタノールを改質器22で改質して生成した水素リッチガスを燃料として電気化学反応を行なうが、燃料電池40に供給されたすべての水素が消費されるわけではなく、消費されずに残った水素を含む燃料排ガスは燃料排出路74から排出される。バーナ34は、この燃料排出路74に接続して燃料排ガスの供給を受け、消費されずに残った水素を完全燃焼させて燃料の利用率の向上を図って

いる。このような排燃料だけでは燃料として不足する分、および燃料電池システム20の起動時のように燃料電池40から排燃料の供給を受けられないときは、バーナ34はメタノールタンク28からメタノールの供給を受ける。バーナ34へメタノールを供給するためにメタノール分岐路71が設けられている。このメタノール分岐路71は、メタノールタンク28から蒸発器24にメタノールを供給するメタノール流路70から分岐している。

【0069】一方バーナ34は、上記燃焼のための燃料の他に、燃焼に必要な酸素の供給を受けている。この燃焼に必要な酸素は、既述したエアタンク36から第2空気供給路76を介して圧縮空気として供給される。この第2空気供給路76には第2流量調整器67が設けられており、この第2流量調整器67は制御部50からの駆動信号を受けて、バーナ34に供給する圧縮空気量を調節している。

【0070】ここで、バーナ34には第1温度センサ60が設けられており、バーナ34での燃焼熱の温度を測定して、この測定結果を電気的な信号として制御部50に入力している。制御部50は、この第1温度センサ60からの入力結果を基に、第1ポンプ63および第2流量調整器67に駆動信号を出力して、バーナ34に供給するメタノール量と圧縮空気量とを調節し、バーナ34での燃焼温度を所定の範囲（約800℃から1000℃）に保っている。このバーナ34における燃焼ガスは、タービン32aを回転駆動したのち蒸発器24に導かれる。タービン32aでの熱交換効率は余り高くないため（約10%以内）、蒸発器24に導かれる燃焼排ガスの温度は約600～700℃に達し、蒸発器24の熱源として充分となる。ここで、既述した第1燃料供給路78を介して供給されたメタノールと水との混合溶液は、蒸発器24に導かれたバーナ34の高温燃焼排ガスによって気化させる。蒸発器24で気化されたメタノールと水とからなる原燃料ガスは、第2燃料供給路79に導かれて改質器22に伝えられる。

【0071】改質器22は、供給されたメタノールと水とからなる原燃料ガスを改質して水素リッチな燃料ガスを生成する。この改質器22の構成および改質器22で行なわれる改質反応は本発明の要部に対応するものであり、後に詳述する。なお、改質器22にメタノールと水とからなる原燃料ガスを供給する第2燃料供給路79には第2温度センサ61が設けられており、改質器22に供給されるメタノールと水とからなる原燃料ガスの温度を測定している。この測定結果は、所定の導電ラインを介して制御部50に電気的な信号として入力される。制御部50は、バーナ34での燃焼温度を測定している既述した第1温度センサ60からの信号と共にこの第2温度センサ61からの信号を入力し、これらの入力信号に基づいて蒸発器24内部の状態を判断し、第2ポンプ6

4 および第3ポンプ 6 5 を駆動することで蒸発器 2 4 に供給するメタノール量と水量とを調節して、蒸発器 2 4 で気化された上記原燃料ガスの温度を調節する。蒸発器 2 4 から供給される原燃料ガスは、通常約 250°C に昇温している。

【0072】また、後述するように改質器 2 2 における改質反応では酸素が関与するが、この改質反応に必要な酸素を供給するために、エアタンク 3 6 からは第1空気供給路 7 5 を介して改質器 2 2 に圧縮空気が酸化ガスとして供給可能となっている。第1空気供給路 7 5 には第1流量調整器 6 6 が設けられており、所定の導電ラインを介して制御部 5 0 からの駆動信号を受けて、改質器 2 2 に供給する酸化ガス量を調節している。

【0073】改質器 2 2 で改質された水素リッチな燃料ガスは、第3燃料供給路 8 0 によって CO 低減部 2 6 に導かれる。第3燃料供給路 8 0 に設けられた第3温度センサ 6 2 は、改質器 2 2 から排出される燃料ガスの温度を測定し、この測定結果を所定の導電ラインを介して制御部 5 0 に電気的な信号として入力する。制御部 5 0 は第3温度センサ 6 2 からの信号を基に改質器 2 2 内部の反応温度を判断し、上述した第1流量調整器 6 6 に対して駆動信号を出力して改質器 2 2 に供給する空気量を調節する。後述するように、改質器 2 2 に供給する空気量を調節することによって、改質器 2 2 で行なわれる改質反応の状態を制御して改質器 2 2 内部の温度を調節することができる。

【0074】CO 低減部 2 6 は、第3燃料供給路 8 0 を介して改質器 2 2 から供給された燃料ガスの一酸化炭素濃度を低減させる装置である。メタノールの一般的な改質反応はすでに (4) 式ないし (6) 式に示したが、実際に改質反応が行なわれるときにはこれらの式に表わしたように理想的に反応が進行するわけではなく、改質器 2 2 で生成された燃料ガスは所定量の一酸化炭素を含んでいる。そこで、CO 低減部 2 6 を設けることで、燃料電池 4 0 に供給する燃料ガス中の一酸化炭素濃度の低減を図っている。

【0075】本実施例の燃料電池 4 0 は固体高分子型の燃料電池であって、電池反応を促進する白金または白金と他の金属とからなる触媒を備えているが（本実施例では白金触媒を電解質膜 4 1 の表面に塗布した）、燃料ガス中に一酸化炭素が含まれる場合には、この一酸化炭素が白金触媒に吸着して触媒としての機能を低下させ、

(1) 式に示したアノードにおける反応を阻害して燃料電池の性能を低下させてしまう。そのため、燃料電池 4 0 のような固体高分子型の燃料電池を用いて発電を行うためには、供給する燃料ガス中の一酸化炭素濃度を所定量以下に低減して電池性能の低下を防ぐことが必須となる。なお、このような固体高分子型燃料電池において、供給される燃料ガス中の一酸化炭素濃度としての許容濃度は数 ppm 程度以下である。

【0076】CO 低減部 2 6 に供給される燃料ガスは、上記したように所定量の一酸化炭素を含有する水素リッチガスであり、CO 低減部 2 6 においては、燃料ガス中の水素に優先して一酸化炭素の酸化が行なわれる。CO 低減部 2 6 には、一酸化炭素の選択酸化触媒である白金一ルテニウム合金触媒を担持した担体が充填されている。この CO 低減部 2 6 で処理された燃料ガス中の一酸化炭素濃度は、CO 低減部 2 6 の運転温度、供給される燃料ガス中の一酸化炭素濃度、CO 低減部 2 6 への単位触媒体積当たりの燃料ガスの供給流量等によって定まる。CO 低減部 2 6 には図示しない一酸化炭素濃度センサが設けられており、この測定結果に基づいて CO 低減部 2 6 の運転温度や供給する燃料ガス流量を調節し、処理後の燃料ガス中の一酸化炭素濃度が数 ppm 以下となるように制御している。

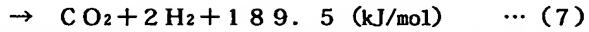
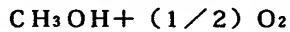
【0077】CO 低減部 2 6 で上記のように一酸化炭素濃度が下げられた燃料ガスは、第4燃料供給路 8 1 によって燃料電池 4 0 に導かれ、アノード側における電池反応に供される。燃料電池 4 0 で電池反応に用いられた後の燃料排ガスは、既述したように燃料排出路 7 4 に排出されてバーナ 3 4 に導かれ、この燃料排ガス中に残っている水素が燃焼のための燃料として消費される。一方、燃料電池 4 0 のカソード側における電池反応に関わる酸化ガスは、エアタンク 3 6 から第3空気供給路 7 7 を介して圧縮空気として供給される。電池反応に用いられた残りの酸化排ガスは、酸化排ガス路 7 3 に排出されて圧縮機 3 2 に導かれ、コンプレッサ 3 2 b によって圧縮されて再びエアタンク 3 6 に送り込まれる。

【0078】制御部 5 0 は、マイクロコンピュータを中心とした論理回路として構成され、詳しくは、予め設定された制御プログラムに従って所定の演算などを実行する CPU 5 4 と、CPU 5 4 で各種演算処理を実行するに必要な制御プログラムや制御データ等が予め格納された ROM 5 6 と、同じく CPU 5 4 で各種演算処理をするに必要な各種データが一時的に読み書きされる RAM 5 8 と、既述した各種温度センサや圧力センサからの検出信号を入力すると共に CPU 5 4 での演算結果に応じて既述した各種ポンプや流量調整器などに駆動信号を出力する入出力ポート 5 2 等を備える。

【0079】次に、本発明の要部に対応する改質器 2 2 の構成について説明する。図 3 は、改質器 2 2 の構成を模式的に表わす説明図である。改質器 2 2 は、改質反応を促進する触媒金属である Cu-Zn 触媒で形成されたペレットが充填された改質部 2 3 を備えている。蒸発器 2 4 で気化されたメタノールと水とからなる原燃料ガスを、改質器 2 2 に対して供給する第2燃料供給路 7 9 は、改質器 2 2 との接続部の手前で第1空気供給路 7 5 と合流する。従って、メタノールと水とからなる上記原燃料ガスは、酸化ガスとしての圧縮空気が混合されて所定量の酸素を含有する状態で改質器 2 2 に供給される。

この改質器22は、改質部23において上記酸素を含有する原燃料ガスを改質して燃料ガスを生成する。生成された燃料ガスは既述したように第3燃料供給路80を介して燃料電池40に供給されて電池反応に供される。

【0080】ここで、触媒金属であるCu-Zn触媒で形成されたペレットとは、銅と酸化亜鉛とを用いて共沈法によって作成した触媒金属にアルミナなどのバインダーを加えて、押しだし成形によって直径3~7mm程度の粒子状に成形したものという。本実施例では、約3mm×3mm×3mmの大きさに成形したペレットを用いた。このCu-Zn触媒からなるペレットは、改質部23において均一に充填されている。改質部23内部に導入された酸素を含有する上記原燃料ガスは、上記ペレット表面の触媒金属と接触して改質反応を進行しながら第



【0083】図3に示すように酸素を含有する原燃料ガスを改質器22に供給すると、改質器22では、加えた酸素が消費されて無くなるまでは(7)式に示す発熱反応が進行し続ける。もとより、(7)式に示す発熱反応が進行している間も(6)式に示す通常の水蒸気改質反応は行なわれている。酸素が消費されて(7)式に示す発熱反応が行なわれなくなった後は、(6)式に示す吸熱を伴う改質反応だけが行なわれるようになる。ここで、改質器22に供給する原燃料ガスに加える酸素の量は、原燃料ガスとして供給するメタノール量を基に、

(7)式に示す発熱反応によって(6)式に示す通常の改質反応に必要な熱量を供給可能となるように設定すればよい。改質器22が高温となることにより、生じた熱量が改質器22外に散逸する放熱損失などを考慮しても、改質器22に導入する圧縮空気中の酸素量は、改質器22に導入されるメタノール量の10から20%とすれば、反応に伴う吸熱と発熱とが釣り合う。すなわち、吸熱反応に要する熱量を、発熱反応によって生じる熱量で賄うことができるのである。

【0084】図4に、酸素を含有する原燃料ガスを改質器22に供給してこのように改質反応が進行するときの、改質器22における温度分布を示す。改質器22の入り口付近では、上述したように(6)式に示す吸熱を伴う改質反応と共に(7)式に示す発熱反応が進行するが、反応速度は吸熱反応よりも発熱反応の方が速いために発熱量が吸熱量を上回って改質器22内部の温度が上昇する。改質器22内部の温度がピークに達してしばらくすると改質器22に供給された酸素は使い果たされ、その後は(6)式に示す吸熱反応だけが進行する。このような吸熱反応を進行するために要する熱量としては、それまでに(7)式に示す発熱反応によって生じた熱量が利用される。従って、改質器22内部の温度がピークに達した後は、改質器22の出口に向かって温度は徐々に下降する。

3燃料供給路80に通じる出口方向に向かって移動する。なお、改質器22内に充填する触媒ペレットは、上記した共沈法の他、含浸法など他の方法によって作成したもの用いることとしてもよい。

【0081】改質器22で行なわれる改質反応について以下に説明する。上記したCu-Zn触媒のもとでメタノールの水蒸気改質を行なうと、通常は既述した(4)式ないし(6)式に従って反応が起こり、全体として吸熱反応となる。ここで、本実施例のように、メタノールと水蒸気の他にさらに酸素を加えてCu-Zn触媒のもとで改質反応を行なうと、上記した(4)式ないし(6)式に従った改質反応の他に、以下に(7)式として示す発熱を伴う改質反応が進行する。

【0082】

【0085】以上、改質器22の構成および動作について説明したが、本発明の改質器22によれば、外部から改質器22に供給する熱量を低減することができるという効果を奏する。改質器22に供給されるメタノールと水蒸気からなる原燃料ガスには酸素を含有する圧縮空気が加えられるため、改質器22で起こる改質反応としては、前記(6)式に表わした吸熱反応の他に、(7)式に表わした発熱反応も起きる。改質器22は既述したように改質触媒であるCu-Zn触媒が均質に充填された改質部23を備えており、上記発熱反応で生じた熱量はこの改質部23内部を拡散するため、(6)式の吸熱反応で要する熱量として(7)式の発熱反応で生じた熱量を利用することができる。従って、吸熱反応のために外部から改質器22に対して供給する熱量を削減することができる。

【0086】特に本実施例では、改質器22に供給する原燃料ガス中のメタノール量に応じて、吸熱反応で要する熱量を発熱反応で生じる熱量によって供給可能となるように原燃料ガスに加える酸素量を制御するため、吸熱反応で要する熱量を供給するための加熱装置を特別に備える必要がない。そのため、装置が大型化したりシステムが複雑になることがなく、また、改質器22の加熱のためにエネルギーを消費してシステム全体のエネルギー効率が低下することもない。さらに、本実施例の改質器22では、改質器22内部で進行する(6)式の吸熱反応で要する熱量を、同じく改質器22内部で進行する(7)式の発熱反応によって供給するため、所定の距離をおいた外部の熱源から熱量を供給する場合に比べて伝熱時の放熱損失が少なくて済み、システム前提のエネルギー効率の低下を抑えることができる。

【0087】また、本実施例の改質器22では、改質器22へメタノールを含む原燃料ガスを導入する入り口付近で酸素を含有する圧縮空気が加えられるため、改質器22内部における温度分布のピークは、改質器22の中

ほどよりも入り口寄りの位置に見られる。既述したように、改質器22の内部温度がピークに達して供給された酸素が使い果たされた後は、吸熱を伴う改質反応である

(6) 式に示す反応だけが進行するため、改質器22の内部温度は第3燃料供給路80に通じる出口方向に向かって下がり続ける。一般に改質反応においては、温度が低いほうが(5)式で表わしたシフト反応が促進されて一酸化炭素濃度は低下するが、本実施例の改質器22では、温度を上昇させる発熱反応を改質器22の入り口付近で活発に行なって出口付近では温度を低下させる構成としているため、改質器22の出口付近では上記シフト反応が活発化されて、改質した燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減するという効果を奏する。

【0088】また、燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減することができることから、CO低減部26で処理すべき一酸化炭素量が減ることになり、CO低減部26を小容量化することが可能となる。さらに、このCO低減部26で一酸化炭素を低減する際に生じる熱量を利用せずにシステム外に排出する構成とする場合には、このCO低減部26で処理すべき一酸化炭素量が減ることによって、利用されずに放出される熱量が減ることになり、システム全体のエネルギー効率の向上につながる。

【0089】既述したように、改質器22に導入する圧縮空気中の酸素量は、改質器22に導入されるメタノール量の10から20%とすれば反応に伴う吸熱と発熱とが釣り合うが、このような場合には改質器22に供給されたメタノール量の20から40%が(7)式に示した発熱反応に供されることになる。既述したように発熱反応は吸熱反応よりも反応速度が速いため、改質器22で起こる改質反応として(6)式に示した吸熱反応と共に

(7)式に示した発熱反応を行なう場合には、(6)式に示した吸熱反応だけで改質を行なう場合に比べて改質反応の速度が上昇する。本実施例では、上記所定の割合の原燃料を用いて(7)式に示す発熱反応を行なっているため、所定の時間で所望の量の燃料ガスを生成するために必要な改質部23の容積を小さくすることが可能となる。なお、上記したメタノール量に対する酸素量の割合は、改質器22における断熱性を向上させて改質器22での放熱損失を低く抑えることによって小さくすることが可能である。

【0090】従来の、(4)ないし(6)式に基づいた改質反応だけを行なっていた改質器では、供給するメタノール量に対して2から3倍量の水(水蒸気)を改質器に供給していた。このように水蒸気量を過剰にすることによって、(5)式に示す反応の平衡状態を変化させて一酸化炭素濃度を低減し、ひいては(6)式に示す反応全体の促進を図っている。しかしながら、このように過剰量の水を供給する場合には、過剰分の水を気化するためのエネルギーがさらに必要となるため、システム全体のエネルギー効率は低下する。本実施例の改質器22では、

(7)式に示した水を要しない反応が所定の割合で行なわれるため、改質器22に供給する水の量を減らすことができる。例えば、改質器22に供給されたメタノールの20から40%が(7)式に示す反応に用いられるときには、加える水の量はメタノール量の1.2から2倍量で済む。従って、蒸発器24で気化する水の量を低減でき、蒸発器24で水を気化するために要するエネルギー量を少なくすることが可能となって、システム全体のエネルギー効率を向上することができる。さらに、蒸発器24や水タンク30、あるいはこれらを接続する配管などをコンパクトにすることが可能となる。

【0091】ここで、改質器22内部の温度分布のピークを抑え、改質器22の内部温度を適正範囲に保つ手段を設ける構成とすることも好ましい。改質器22では、供給するメタノール量に応じて供給する酸素の量を決めていたが、改質器22で進行する改質反応の状況に応じて供給する酸素量を細かく調節すれば、改質器22での温度分布の状態をより良好に保つことが可能となる。このように供給酸素量を調節するには、例えば、改質器22内部に第4温度センサ31を設け、この第4温度センサからの検出信号を基に制御部50が第1流量調整器66に駆動信号を出力する構成とすれば良い。このような構成とすれば、供給酸素量が多くなって改質器22内部の温度が上昇したときには、直ちに制御部50が第1流量調整器66を制御して供給する酸素量を減らし、改質器22内の温度を適正に保つ。

【0092】上述したように改質器22における温度分布状況に応じて供給する酸素量を制御する場合には、改質器22内部の温度が一時的あるいは部分的にでも上昇し過ぎることによって生じ得る不都合を防止することができる。改質器22の内部温度が上昇することに起因する不都合としては、触媒の劣化と不要な副生成物の発生とを挙げることができる。

【0093】まず、触媒の劣化について説明する。改質器22には既述したようにCu-Zn触媒が充填されているが、このCu-Zn触媒は、約300°Cを越える高温下で使用する場合には耐久性が低下するおそれがあり、これ以上の高温に曝されるとシントリングを起こして劣化してしまうおそれがある。ここでシントリングとは、担体表面に担持された触媒が凝集してしまう現象をいう。Cu-Zn触媒は通常、亜鉛粒子の表面に銅微粒子が散在する形状をしているが、シントリングを起こすと銅微粒子が凝集して粒子が巨大化する。このような現象が生じると、銅粒子の表面積の低下に伴って触媒の活性面積が減少してしまうため改質器22の性能が低下してしまう。

【0094】また、もう一つの不都合である副生成物の発生とは、所定の高温下で改質反応が進行する際に、既述した正常な反応以外の反応が起こり、メタンが生じたり、供給した加圧空気中の窒素ガスが反応して窒素酸化

物が生じたりすることをいう。これらの副生成物は、改質器22における改質反応温度の範囲では分解されることはないと、そのまま燃料電池40に供給されてしまう。特にメタン等の生成量が増えることは燃料ガス中の水素分圧の低下につながり好ましくない。上記実施例ではこうした不都合の発生を回避することができる。

【0095】あるいは、改質器22の内部温度の検出信号を制御部50に入力して酸素供給量を制御する代わりに、制御部50を介さずに供給酸素量を調節する構成としてもよい。例えば、第1流量調整器66を、改質器22の隣接部であって改質器22内部の温度を反映する部位に設け、この第1流量調整器66をバイメタルや形状記憶合金等によって形成する。このような構成とすれば、第1流量調整器66が直接改質器22内部の温度を感知して、改質器22に供給する圧縮空気量を調節することが可能となる。以上のように、改質器22の内部温度に応じて改質器22に供給する酸素量を制御することによって、改質器22の内部を常に250から300℃程度の温度範囲に保ち、上記した触媒の劣化や副生成物の発生を抑えることが可能となる。

【0096】また、本実施例では第1空気供給路75を第2燃料供給路79に対して合流させることとし、圧縮空気は改質器22が備える改質部23の直前でメタノールを含む原燃料ガスに加える構成としたが、原燃料ガスが酸素を含有する状態で改質触媒に到達可能となるならば、圧縮空気を加える位置はどこであってもよい。例えば、第1流量調整器66を備えた第1空気供給路75を第1燃料供給路78と合流させて、蒸発器24の前に酸素と原燃料とを混合する構成としてもよい。

【0097】あるいは、第1流量調整器66を備えた第1空気供給路75を、図3に示すように第2燃料供給路79と合流させる代わりに直接改質器22に接続して、圧縮空気を単独で改質部23内部に導入することとしてもよい。この場合の改質部23への導入口は、原燃料ガスが供給される入り口付近はもちろんのこと、この入り口部から所定の距離において設けても構わない。この場合には、(7)式に示す発熱反応による温度上昇のピークが改質器22の出口方向に移動することになる。このとき、改質器22に供給する原燃料ガスの温度を充分に上昇させておけば、改質器22の入り口付近において吸熱を伴う改質反応を進行させることができるとなる。もとより、改質器22の入り口付近に改質反応に要する熱量を補給する手段を設けておいてもよい。ここで、燃料ガス中の一酸化炭素濃度を抑えるためには、改質器22の出口付近の温度が充分低下する位置に圧縮空気の導入口を設置することが望ましい。

【0098】本実施例の改質器22では、改質触媒としてCu-Zn触媒を用いたが、この触媒は(4)式ないし(6)式に示す水蒸気改質の反応と(7)式に示した発熱を伴う改質反応との両方を促進することができるた

め、改質部23は単一の触媒を備えるだけで上述した効果を実現可能となり、改質部23の構成を単純にすることことができた。ここで、改質部23が備える触媒は、上記した水蒸気改質の反応と発熱を伴う改質反応とを促進することができれば良く、例えば、Pd-Zn触媒等を用いてもよい。

【0099】また、本実施例の改質器22では、Cu-Zn触媒で形成したペレットを充填して改質部23を形成したが、改質部23をハニカムによって形成する構成も好適である。この場合には、ハニカムの表面に上記触媒金属を担持させて改質部23を構成すれば良い。

【0100】上記実施例では、メタノールを含む原燃料ガスを改質器22に供給する際に、予めすべての酸素を加えておく構成としたが、改質器22において反応の途中で酸素をさらに追加する構成も好適である。以下に、このような構成を第2実施例として説明する。図5は、第2実施例の燃料電池システムにおける改質器22aの構成を示す説明図である。改質器22aを備える燃料電池システムでは、改質器22aを除く構成要素は図1に示した第1実施例の燃料電池システム20と共通するため詳しい説明を省略し、第1実施例と同一の符号を付して以下の第2実施例に関する既述を行なう。なお、第2実施例の後に説明する第3ないし第6実施例の改質器も、第2実施例と同じく、第1実施例の燃料電池システム20と同様の構成を有する燃料電池システムに備えられているものとする。

【0101】この実施例では、第1実施例の改質器22と同様に、改質器22aに対してメタノールと水とからなる原燃料ガスを供給する第2燃料供給路79は、改質器22aとの接続部の手前で第1空気供給路75と合流する。従って、メタノールと水とからなる原燃料ガスは、圧縮空気が混合されて所定量の酸素を含有する状態で改質器22aに供給される。本実施例の改質器22aでは、その長手方向の中ほどよりも入り口よりの位置に空気供給分岐路82を接続しており、改質器22aに対して圧縮空気を供給可能としている。ここで、空気供給分岐路82は第1空気供給路75から分岐しており、エアタンク36から圧縮空気の供給を受ける。

【0102】改質器22aは、改質器22と同じく改質触媒であるCu-Zn触媒で形成されたペレットが充填されている。この改質器22aで改質された燃料ガスは、やはり改質器22と同じく第3燃料供給路80を介して燃料電池40に供給される。

【0103】図6に、改質器22aの入り口からは酸素を混合した原燃料ガスを導入し、さらに改質器22aの中ほどにおいては圧縮空気を加えて改質反応を行なったときの、改質器22aにおける温度分布を示す。ここで、加えた酸素の量は、改質器22aの入り口および中ほどにおいてそれぞれ等量ずつとした。改質器22aの入り口付近では、第1実施例と同様に(7)式に示す発

熱反応が進行するために改質器22a内部の温度が上昇する。このとき昇温と共に(6)式に示す吸熱反応も促進されるが、発熱反応の方が反応速度が速いため改質器22a内部の温度は上昇を続ける。

【0104】改質器22a内部の温度がピークに達すると、原燃料ガスと共に導入された酸素が使い果たされて(7)式の発熱反応は終了するが、その後は第1実施例と同様に(7)式に示す発熱反応によって生じた熱量を利用して(6)式に示す吸熱反応が続行し、改質器22aの内部温度は低下する。ここで、第2実施例では、再び空気供給分岐路82から圧縮空気が供給されるため、もう一度(7)式に示す発熱反応が進行して改質器22a内部の温度が上昇する。後から追加された酸素が使い果たされた後は、改質器22a内では(6)式に示す吸熱反応だけが進行するようになって、改質器22aの出口に向かって温度は徐々に下降する。

【0105】第2実施例の改質器22aによれば、改質器22aに酸素を供給する際に2回に分けて圧縮空気を供給しているため、改質器22aで起きる改質反応のうち(7)式に示す発熱反応のピークも2回に分かれることになる。従って、改質器22aに供給する酸素量の総量は同じであっても、改質器22a内部の温度分布のピーク時の温度を下げることができる。このように改質器22aにおけるピーク時の温度を下げることが可能になったため、改質器22aの内部の温度が部分的あるいは一時的に上がりすぎることに起因して、触媒が既述したシンタリング等を起こして劣化してしまうおそれがなくなった。また、改質器22aにおけるピーク時の温度を低くすることができるようになったため、改質器22aと周辺外気との温度差に起因する放熱損失を抑えることが可能となった。放熱損失を抑えることは、発熱反応で生じた熱量を吸熱反応で利用する利用効率の向上につながり、これによって改質器22aのさらなる小型化が可能となって、さらに、システム全体のエネルギー効率も向上する。

【0106】上述した改質器22aにおいて、酸素を含有する空気を後から加える位置は、改質器22aの長手方向において中ほどよりも入り口側、好ましくは図5中d/cが1から4程度であることが好適である。このような構成とすれば、発熱反応のピークを2回に分けることによる上述した効果が充分に得られると共に、改質器22aの出口付近では内部の温度が充分に下がるために(5)式のシフト反応が促進され、第3燃料供給路80に送り出される燃料ガス中の一酸化炭素濃度を充分に低下させることができる。

【0107】また、第2実施例の改質器22aでは、発熱のピークを2回に分けたことによって改質器22a内で所定温度以上に昇温している領域が広がり、これによって吸熱反応活発領域も広がった。吸熱反応は、周辺温度が所定温度以上に上がれば充分に活発化されるもので

あるため、発熱反応によって生じる熱量の総量が同じであるならば、発熱反応のピーク時の温度は低くても所定の温度以上に昇温する領域が広い方が全体として吸熱反応の効率は上昇することになる。このように吸熱反応活発領域が広がったことによって改質器22aにおける容積当たりの改質効率が向上することになり、従って改質器22aをさらに小型化することが可能になった。

【0108】上述した第2実施例では、改質器22aに供給すべき空気の量を2等分して別々に改質器22aに供給する構成としたが、この空気の分割比率を可変として、改質器22a内部での温度分布を調節する構成も好ましい。このような構成は、第1空気供給路75および空気供給分岐路82において、制御部50によって制御可能な調整弁を設けることで容易に実現できる。このように分割供給する酸素の量を制御する場合には、燃料電池40の発電量が変化して、改質器22aにおける改質反応の処理量が変化するときにも、改質器22a内部のピーク温度や吸熱反応活発領域の広さを調節することが可能となる。すなわち、所定の位置から供給する酸素の量を、改質器22aに供給する原燃料ガス中のメタノール量に見合った量に制御することによって、改質器22a内部の温度分布を適切に制御するとともに、改質反応によって生成した燃料ガス中の一酸化炭素濃度を適正な範囲内に調節する。これによって、改質器22aでの改質反応の処理量を燃料電池40の出力状態に対応して速やかに調節することが可能となり、燃料電池40に供給するガス流量の調節も容易となる。

【0109】上述したように、第1空気供給路75および空気供給分岐路82に設けた調節弁によって改質器22aに供給する酸素量を制御する場合には、燃料電池システム20aの各部にセンサを設け、このセンサからの検出信号を制御部50に入力して、この情報を基に制御部50が上記調節弁を制御する構成とすれば、精度よく酸素量の調節を行なうことができる。例えば、改質器22aに改質器22内部の温度を検出する温度センサを設けておけば、改質反応のピーク温度が上がりすぎたときには、2箇所ある調節弁の両方あるいはいずれか片方からの酸素供給量を減らすことで発熱を伴う改質反応を減らして温度を下げることができる。逆に、改質器22aの温度が下がり始めたときには酸素供給量を増やして発熱反応が多く起こるようすればよい。

【0110】また、第3燃料供給路80に、改質反応によって生成した燃料ガス中の一酸化炭素濃度を検出するCOセンサを設けることとしてもよい。このような構成とすれば、改質ガス中の一酸化炭素濃度の変化を知ることができ、一酸化炭素濃度が所定の値以上になったときには空気供給分岐路82からの空気の供給量を減らすことによって、改質器22aの出口付近の温度を下げて燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減できる。さらに、改質器22aに供給する原燃料ガスの流量を検出する流量セ

ンサを第2燃料供給路79に設けておけば、改質器22aで改質するガスの処理量が変化したときに、直ちに酸素量を適正な量に調節することができる。

【0111】上記第2実施例の改質器22aでは、酸素を含む圧縮空気を2箇所から供給可能な構成としたが、空気の供給位置を3箇所以上設ける構成としてもよい。図7は、3箇所以上(図中では5箇所)の空気供給位置を備えた改質器22bの構成を表わす説明図である。ここでは、空気供給分岐路82から供給される圧縮空気は、図5に示した改質器22aのように直接改質反応に供されるのではなく、改質器22b内部に設けられた調節穴83を介して改質部23bに供される。改質部23bは、既述した実施例と同様に、Cu-Zn触媒によって形成されたペレットが充填されている。

【0112】このように、圧縮空気を数カ所から分けて供給する構成とすれば、一箇所から供給する空気量が減るため改質反応による発熱のピーク温度をさらに下げることが可能となり、また、空気の供給位置を増えることによって改質器22b内部で所定の温度より昇温する領域が広くなるため吸熱反応活発領域が拡大する。このとき、最後部に位置する調節穴83を設ける位置は、第3燃料供給路80に通じる出口付近から所定の距離をおくことが望ましい。所定の距離をおくことによって上記出口付近では改質器22bの内部温度を充分に下げることが可能になるため、(5)式に示したシフト反応を促進して、改質された燃料ガス中の一酸化炭素濃度を充分に低下させることができる。

【0113】ここで、調節穴83が均一な径を有する穴構造である場合には、空気供給分岐路82から供給された圧縮空気は各調節穴83から均等に改質器22b内部に供給されることになり、改質器22b内での温度上昇を均等に分散させることができる。あるいは、後部側に設ける調節穴83の径を小さくすることで供給する空気量を減らし、後部側の昇温のピークを下げることによって出口付近での温度を下げ、一酸化炭素濃度を下げることとしてもよい。

【0114】また、調節穴83は、単なる穴構造ではなく制御部50によって駆動される調節弁とするならば、改質器22b周辺の諸条件に対応して空気の供給状態を細かく制御することが可能となる。改質器22b内部の温度分布を検出する温度センサからの信号を制御部50に入力する構成としておけば、検出した温度分布に基づいて各調節穴83の開放状態を制御して、調節穴83毎に空気の供給量を変えることによって、改質器22b内部の温度分布の状態を精度よく所望の状態に保つことができる。改質器22bの内部温度だけでなく、所定のセンサを設けておくことによって、第3燃料供給路80における改質ガス中の一酸化炭素濃度や第2燃料供給路79から供給される原燃料ガスの流量などを基に、調節穴83の開放状態の調節をきめ細かく行なうことが可能と

なり、これによって改質器22bでの改質効率を高く維持することができる。

【0115】あるいは、調節穴83をバイメタルや形状記憶合金によって形成する構成も好適である。このような構成にしておけば、調節穴83を設けた部位の周辺領域の温度変化に伴って各調節穴83の開放状態が変化するため、供給する空気量を調節して改質器22bにおける温度分布を所望の状態に保つことが可能となる。この場合には、上述した制御部50の制御を受ける場合に比べて、装置や配線をはるかに簡単にすることができるという利点がある。

【0116】第2実施例では改質反応に供する空気の量を制御することによって改質部内の温度を調節したが、以下に第3実施例として、改質部内に熱輸送手段を設けて反応温度を調節する構成を説明する。図8は、内部にヒートパイプ84を備えた改質器22cの構成を表わす説明図である。改質器22cでは、第1実施例の改質器22と同様にその入り口部近傍において第2燃料供給路79が第1空気供給路75と合流しており、メタノールを含有する原燃料ガスは酸素が加えられてから改質器22c内に供給される。改質器22cには、既述した実施例と同様にCu-Zn触媒によって形成されたペレットが充填されている。この改質器22cの内部にはヒートパイプ84が設けられており、発熱を伴う改質反応によって生じた熱量がこのヒートパイプを介して改質器22c内部に伝えられる。

【0117】図9は、改質器22cで改質反応を行なった時の改質器22c内部での温度分布を表わす説明図である。改質器22cに送り込まれた原燃料ガスは、改質反応を進行しながら出口方向に向かって移動するが、入り口付近では酸素を多く含むため、(7)式に表わす発熱反応で活発に行なわれる。この発熱反応で生じた熱量のために改質器22c内部の温度は上昇を続けてやがてピークに達するが、ヒートパイプを備えた改質器22cでは発熱反応で生じた熱量がヒートパイプによって改質器22cの後方に伝えられる。そのため、改質器22c内部の発熱のピーク時の温度は、ヒートパイプによる熱輸送を行なわない場合に比べて低くなる。従って、改質器22c内部の温度が一時的あるいは部分的に上昇し過ぎることがなく、既述した触媒の劣化などの不都合が生じることがない。

【0118】また、ヒートパイプによって熱量は高温部から低温部へと伝えられるため、改質器22cではピーク時の温度が低下する分ピーク時以外の温度が全体的に上昇する。従って、(6)式に示した改質反応を行なうときの温度が所定温度以上となる範囲が広くなつて吸熱反応活発領域が拡大するため、改質器22cにおいては、単位容積当たりの改質反応の効率が向上するという効果を奏する。第3実施例の改質器22cでは、空気の供給量を制御するなどシステムの複雑化を伴うことな

く、内部にヒートパイプを備えるだけで上記した効果を得ることができる。

【0119】さらに、第3実施例の改質器22cでは、生じた熱量を改質器22c内部に分散することによって発熱のピーク時の温度を下げることができるために、より多くの酸素を一度に供給して発熱反応を活発化することが可能となる。このことは、特にシステムの起動時のように負荷が急激に大きくなるときに有利である。このことについて以下に説明する。

【0120】燃料電池システムの起動時のように、改質反応を行なう処理量を急激に増やす必要があるときに、吸熱反応よりも反応速度が速い発熱反応の割合を高くして改質反応を行なう方がより速く必要量の燃料ガスを改質することができる。しかしながら、一度にあまり多くの酸素を供給して発熱反応の割合を高めてしまうと、ピーク時の温度が高くなりすぎて既述した触媒劣化等の不都合が生じてしまう。第3実施例の改質器22cによれば、システムの起動時などに一時的に酸素の供給量を増加させて発熱反応の割合を増やしても、改質器22c内部が局所的に高温になりすぎることがないため、発熱を伴う改質反応を活発化して速やかに必要量の燃料ガスを生成することができる。通常は、改質反応に供するメタノール量の10~20%の酸素を供給して、メタノール量の20~40%を用いて(7)式に示した発熱反応を行なわせるが、改質器22cでは、メタノール量の12.5~30%の酸素を供給することによって、上記発熱反応を行なうメタノール量の比率を25~60%に引き上げることができる。

【0121】改質器22cのように、ヒートパイプを備えて内部で熱輸送を行なう場合には、上記したように反応速度の速い発熱反応を活発化することが可能となるという効果の他に、吸熱を伴う改質反応も活発化されるという効果を奏する。改質器22cでは、ピーク時の温度が低下する代わりに、図9に示すように所定の温度以上に昇温する吸熱反応活発領域が拡大する。従って、吸熱反応である(6)式に示す反応も活発化されるため、改質器22cにおける改質処理量を増やすことが可能となって、単位容積当たりの改質効率が向上する。

【0122】さらに、第3実施例のような熱輸送による熱量の分散化は、ピーク時の温度を下げて触媒劣化を防ぐばかりでなく、改質反応時に不要な副生成物が生じるのを抑えるためにも効果がある。既述したように、改質器22cにおいて一時的あるいは部分的にでも温度が上昇し過ぎて約400°C以上に昇温した場合には、メタンや窒素酸化物等が生じることがある。一時的あるいは部分的に所定の温度以下となった場合に生じる可能性がある副生成物として、ギ酸やギ酸メチルあるいはホルムアルデヒド等が考えられるが、これらはその後温度が上昇すれば分解されて、最終的には水素と二酸化炭素を生成することができる。しかしながら、上記した高温時に生

じる副生成物は、一旦生成されてしまうと分解されることはない。本実施例の改質器22cでは、ヒートパイプ84によって熱を分散させて改質器22c内部の温度を平均化するため、反応温度が上がりすぎることによって上記した副生成物が生じることを防止できる。

【0123】ここで、上述したように発熱温度を分散させる場合に、改質器22cの出口付近にまで熱量が伝えられて出口付近の温度が高くなってしまうと、改質された燃料ガス中の一酸化炭素濃度が上昇してしまうという問題を生じる。すなわち、改質器22cの出口付近の温度が所定温度以下に下がらないと(5)式に示したシフト反応が充分に進行しないため、改質された燃料ガス中の一酸化炭素濃度が高くなってしまう。第3実施例の改質器22cでは、ヒートパイプ84を改質器22cの出口付近までは伸ばさない構成として出口付近にまで熱量が伝えられるのを防いでいるため、吸熱を伴う改質反応が進行することで改質器22cの出口付近の温度を低下させることができ、(5)式に示したシフト反応を促進して燃料ガス中の一酸化炭素濃度が低減可能となっている。

【0124】図10に、第3実施例の改質器22cの変形例である改質器22dを示す。改質器22cは内部にヒートパイプを備えたが、この改質器22dは容器全体で熱輸送を行なう構成となっており、ステンレス系鋼材製の導熱部86の内部に複数の改質管85が設けられている。この改質管85にはCu-Zn触媒によって形成されたペレットが充填されている。改質管85は、第1空気供給路75と第2燃料供給路79とが合流して酸素が加えられた原燃料ガスの供給を受け、この原燃料ガスを改質して水素リッチな燃料ガスを生成する。改質器22dにおいて、酸素を要する(7)式に示す改質反応によって生じた熱量は、改質器22dを構成する容器である導熱部86を介して、改質器22d内部のより温度の低い領域に伝えられる。

【0125】以上説明したように、改質器22dも改質器22cと同様に、発熱反応で生じた熱量が周辺のより低温の領域に伝えられるため、発熱のピーク時の温度を下げることによって触媒劣化などの不都合を防止することができる。従って、特に燃料電池システムの起動時など改質した燃料ガスの生成量を急激に増加させる必要のある場合に、多くの酸素を加えて発熱を伴う改質反応の割合を多くして生成する燃料ガス量を増やす場合に有利となる。さらに改質器22dは、改質器cと同様に、生じた熱量を内部に分散させることによって、吸熱反応活発領域を拡大するという効果を有すると共に、改質反応時の温度が上がりすぎたり下がりすぎたりすることに起因して不要な副生成物が生じるのを防止するという効果を奏する。

【0126】また、図10に示すように改質器22dは、第3燃料供給路80に通じる出口付近には導熱部8

6を設けておらず、改質器22cと同様に出口付近には発熱した熱量を伝えない構成としている。これによって、改質器22dの出口付近では吸熱を伴う改質反応のために温度が低下し、(5)式に示したシフト反応が促進されて燃料ガス中の一酸化炭素濃度を下げることができる。

【0127】ここで、改質器22c、改質器22dとともに第3燃料供給路80に通じる出口付近には発熱した熱量を伝えないこととして一酸化炭素濃度の低減を図っているが、既述したように燃料ガスは第3燃料供給路80を介してCO低減部26に導かれ、さらに一酸化炭素の低減が図られる。従って、CO低減部26において充分に一酸化炭素濃度を下げることが可能であれば、改質器22cおよび22dにおいては発熱反応で生じた熱量を出口付近にまで伝える構成として、(5)式に示したシフト反応を特には促進しない構成としても構わない。

【0128】既述したように、第1実施例の改質器22では供給する酸素量を調節することによって、第2実施例の改質器22aおよび22bでは発熱反応に要する空気を分割供給することによって、第3実施例の改質器22cおよび22dでは熱輸送を行なうことによって、発熱のピーク時の温度を下げて触媒劣化を防いだ。以下に説明する第4実施例の改質器22eでは、耐熱性に優れた触媒を用いて発熱反応を促進することによって触媒の劣化を防止している。図11に、改質器22eの構成を示す。

【0129】改質器22eは、耐熱性に優れたパラジウム触媒を用いて形成したペレットを充填した第1触媒層87と、既述したCu-Zn触媒によって形成したペレットを充填した第2触媒層88とを備えている。第1空気供給路75と第2燃料供給路79とが合流して酸素が加えられた原燃料ガスは、まず、第1触媒層87における改質反応に供される。第1触媒層87に充填された担体が担持するパラジウム触媒は500℃程度の高温下でも劣化を起こすことがなく、Cu-Zn触媒に比べて耐熱性に優れており、メタノールと酸素とを含有する原燃料ガスの供給を受けて、(7)式に示すメタノールの酸化改質反応と共に(4)式に示したメタノールの分解反応を促進する。なお、第1触媒層87に充填したパラジウムペレットは、酸化亜鉛に硝酸パラジウムを含浸することによって作製した。もとより、パラジウム触媒を他の方法によって作製することとしてもかまわない。

【0130】上記パラジウム触媒はCu-Zn触媒に比べて(7)式に示す発熱反応を促進する作用が強いため、(7)式の反応が活発に行なわれて多くの熱量が発生する。このとき同時に(4)式に示す吸熱反応も行なわれるが、(4)式の反応で要する熱量よりも(7)式に示す反応で生じる熱量の方が多いため、改質器22eの内部温度は上昇し続ける。改質器22e内部の温度が上昇することによって吸熱反応である(4)式に示す反

応はさらに活発化されることになり、改質器22eでは、温度の上昇と共に原燃料であるメタノールの分解が進む。

【0131】第1触媒層87で(4)式および(7)式に示す反応によってメタノールの分解が進んだ原燃料ガスは、引き続き第2触媒層88に移行して、(5)式および(6)式に示す反応に供される。(6)式の吸熱反応では、第1触媒層87で進行した(7)式の発熱反応によって生じた熱量が利用されるため、第2触媒層88では改質器22eの出口付近に近づくにつれて温度が低下する。第2触媒層88において内部の温度が所定の温度よりも低下すると、発熱反応である(5)式のシフト反応が促進されるようになって、改質反応によって生成される燃料ガス中の一酸化炭素濃度が低減される。

【0132】第4実施例の改質器22eによれば、第1触媒層87は耐熱性に優れたパラジウム触媒を担持した担体で構成されるため、第1触媒層87において(7)式の発熱反応によって急激に温度が上昇しても、高温にさらされることによって触媒が劣化する等の不都合が生じることがない。従って、第1触媒層87に対して多くの酸素を供給して(7)式の発熱反応を活発に行なわせることが可能になる。発熱反応が活発化して発熱量が多くなれば、同時に起こる吸熱反応である(4)式の反応も促進されることになるため改質器22eにおける単位容積当たりの改質効率がさらに向上する。改質効率が向上することによって、小さな容積で効果的に改質反応を行なうことが可能となるため、改質器22eの小型化を図ることが可能となる。また、多くの酸素を供給することが可能となることから、この改質器22eを備えるシステムの立ち上げ時のように改質処理量を急激に増加させる必要のある時にも、酸素供給量を増やすことで生成する燃料ガス量を増大させることができる。

【0133】ここで、第2触媒層88は、上記パラジウム触媒よりも耐熱性に劣るCu-Zn触媒を備えているが、第2触媒層88では主として吸熱反応が起こるため、ここでは改質器22eの出口付近に近づくにつれて温度が低下する。従って、第2触媒層88では温度が上がりすぎることに起因して触媒が劣化する事がない。また、Cu-Zn触媒は(5)式に示すシフト反応を促進する活性を有するため、温度が低下する改質器22eの出口付近では一酸化炭素の酸化が進み、生成する燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減することができる。

【0134】第4実施例の改質器22eにおいては、パラジウム触媒によって第1触媒層87を構成したが、第1触媒層87を構成する触媒は、所定の耐熱性を有して(7)式に示すメタノールの酸化反応を促進可能な触媒であればよい。パラジウム触媒の他に、例えば、白金、ニッケル、ロジウム、クロム、タンクスチタン、レニウム、金、銀、鉄などの金属、あるいはこれらの金属と他の金属との合金等を用いることができる。

【0135】既述したように、第1ないし第4実施例の燃料電池システムでは、原燃料であるメタノールの酸化反応で生じた熱量によって改質器内の触媒温度が上昇しすぎて改質触媒のシントアーリングなどの不都合が起きてしまうのを防止するために、特別な構造を改質器が備えている。すなわち、触媒温度を測定することによって触媒温度が上昇しすぎたときには加える酸素量を減らして発熱反応を抑えたり、複数の酸素供給箇所を設ける、あるいは伝熱を行なうための構造を設けることによって酸化反応で生じる熱量を改質器内で分散させたり、耐熱性に優れた酸化触媒を用いることによって触媒温度が上昇しても触媒劣化が起こらない構成とするなどしている。このように触媒温度の過度の上昇が問題となるのは、改質器内で同時に進行する改質反応と酸化反応において、

(4)式から(6)式に示したメタノールの改質反応に比べて、(7)式に示したメタノールの酸化反応の方が速く進行するためであると考えられる。すなわち、一般的に発熱反応の方が吸熱反応よりも反応速度が速く、吸熱反応であるメタノールの改質反応と発熱反応であるメタノールの酸化反応とを同時に行なうと、メタノールの酸化反応の方が速く進行するために触媒温度が次第に上昇してしまう。したがって、触媒温度の過剰な上昇による触媒劣化を防ぐには、発熱反応である酸化反応の反応速度を改質反応の反応速度に比べて相対的に抑えることによっても達成することができる。このような構成を第5実施例として以下に示す。

【0136】図12に、第5実施例の改質器22fの構成を表わす。第5実施例の改質器22fは、改質触媒であるCu-Zn触媒からなるペレットが充填されている改質部89、90を備えている。この改質部89と改質部90とでは、内部に充填された触媒ペレットの粒子の大きさが異なっている。原燃料ガスおよび酸化ガスの導入側に設けられた改質部89では、改質触媒は約3mm×3mm×6mmの大きさのペレット(以下、大粒ペレットと呼ぶ)として形成されており、また、改質反応で生成された燃料ガスの排出側に設けられた改質部90では、改質触媒は約3mm×3mm×3mmの大きさのペレット(以下、小粒ペレットと呼ぶ)として形成されている。なお、既述した実施例において改質器が備える触媒ペレットは、本実施例における小粒ペレットに相当する。改質器22fでは、第2燃料供給路79から供給された原燃料ガスと第1空気供給路75から供給された圧縮空気とが予め混合されて供給され、この酸素を含有する原燃料ガスは、まず、改質部89に充填された大粒ペレットの表面を通過する。改質部89から改質部90に到達した酸素含有原燃料ガスは、統いて、改質部90に充填された小粒ペレットの表面を通過する。

【0137】ここで、改質触媒によって形成されたペレットの大きさ、すなわち触媒の総表面積の大きさと、原燃料の改質反応および酸化反応の反応速度との関係につ

いて説明する。図13は、改質器22fと同様の形状の容器に上記大粒ペレットのみを充填したものと、同じく上記小粒ペレットのみを充填したものとを用意して、それぞれに対して原燃料ガスのモデルガス(メタノール0.2mol/min、水0.4mol/min)を導入し、ガスの流れ方向について触媒温度の変化を調べた結果である。ここで、原燃料ガスへは、酸化ガスとして空気を2カ所から導入した。1カ所は原燃料ガスを改質触媒に導入する場所よりも上流とし、もう1カ所は改質器の入り口部から改質器の長さの略3分の1の位置とした(図13下図参照)。これら2カ所からそれぞれ、原燃料ガスに対して空気を1.751/minの流量で供給した。図13に示すように、既述した実施例で用いてきた小粒ペレットを改質触媒として改質器に充填した場合には、改質器22fの入り口付近で触媒温度は一旦ピークを形成する。ところが、大粒ペレットを改質触媒として改質器に充填して、上記小粒ペレットを充填した改質器よりも単位容積当たりの触媒の総表面積を小さくした場合には、触媒温度の変化においてこのようなピークは見られない。

【0138】容器に充填した際に単位容積当たりの触媒総表面積が大きくなる小粒ペレットを充填した改質器において、その入り口付近で触媒の温度変化がピークを形成するのは、既述したように酸化反応の反応速度が改質反応の反応速度を上回るために触媒温度が上昇した結果であると考えられる。したがって、同じく単位容積当たりの触媒表面積が小さくなる大粒ペレットを充填した改質器では、触媒の温度変化においてこのようなピークが見られなかったことから、大粒ペレットを用いた場合には酸化反応の反応温度が改質反応の反応温度を大きく上回ることがなく、酸化反応による発熱と改質反応による吸熱とが釣り合った状態に近づき、触媒温度の変化が緩やかになって改質部内の温度分布が均一化されたと考えることができる。以上の結果より、改質触媒によって形成されるペレットの大きさを大きくした場合、すなわち、単位容積当たりで原燃料ガスと接触し得る触媒の総表面積を小さくした場合には、メタノールの改質反応に対する酸化反応の相対的な速度が遅くなるということができる。このように、触媒の総表面積が小さくなると酸化反応の相対的な速度が遅くなるのは以下の理由であると考えられる。

【0139】メタノールが酸化されるには、メタノールと酸素とが触媒上で接触する必要があるが、触媒の総表面積が小さくなるとこれら三者が同時に存在する機会が減少するために酸化反応の速度が低下する。これに対して改質反応は、メタノールと触媒とが接触することに加えて、同時に熱エネルギーを必要としており、この熱エネルギーの供給状態が律速段階となっているために、触媒の総表面積をある程度小さくしてもメタノールの改質反応の速度はあまり低下しない。ここで、熱エネルギーの供給

状態が律速段階となっている状態とは、改質器全体では、蒸発器24側から持ち込まれる熱量と酸化反応で生じる熱量とによって改質反応に要する熱量の総量は確保されていても、分子レベルにおいては、改質反応に要する熱エネルギーの伝達速度が改質反応の速度に遅れているために熱エネルギーの伝達状態が改質反応を律速している状態をいう。このような状態では、吸熱反応である改質反応の反応速度において触媒の総表面積が減少することによる影響は小さくなる。したがって、触媒の総表面積を小さくすることによって、発熱反応である酸化反応の相対的な速度を遅くして発熱反応と吸熱反応とが釣り合った状態に近づかせ、触媒温度が上昇しすぎてしまうのを防ぐことができると考えられる。

【0140】あるいは、触媒の総表面積が小さくなることによって改質反応に対する酸化反応の相対的な速度が遅くなる他の理由として、以下のような見解もある。すなわち、発熱反応である酸化反応は触媒の表面でしか進行しないが、改質反応は触媒の表面だけでなく、さらにペレット内部の触媒金属によっても反応が促進され得るというものである。このような考えに基づくならば、触媒の総表面積を小さくすれば触媒表面のみで進行する酸化反応の反応速度は抑制されるが、触媒の総表面積が小さくなってしまっても利用可能な触媒金属の総量があまり変わらなければ、改質反応の反応速度は触媒の総表面積が小さくなることによる影響をほとんど受けないことになる。

【0141】以上説明した結果を踏まえて、第5実施例の改質器22fは、大粒ペレットを充填した改質部89を原燃料ガス流路の上流側に、小粒ペレットを充填した改質部90を下流側に充填している。すなわち、改質器22fの上流側に存在する触媒の総表面積を小さくすることによって、上流側での原燃料ガスの酸化反応の速度を抑えて触媒温度が上がりすぎることを抑えており、且つ、下流側に存在する触媒の総表面積を大きくすることによって、下流側での改質反応の活性を確保している。なお、本実施例の改質器22fでは、大粒ペレットを充填した領域の大きさと小粒ペレットを充填した領域の大きさとの比は、約1:2とした。図14に、第5実施例の改質器22fを用いて改質反応を行なったときのガスの流れ方向における触媒温度の変化と、上記小粒ペレットのみで改質器を構成した場合の同じく触媒温度の変化とを比較した結果を示す。図14から分かるように、第5実施例の改質器22fを用いて改質反応を行なった場合には、小粒ペレットのみを充填して形成した改質器を用いる場合に比べて、改質器の入り口付近での温度上昇が緩やかとなり、また、出口部に向かっての温度下降の状態もより緩やかとなる。

【0142】以上のように構成された第5実施例の改質器22fでは、改質器22fに充填する触媒ペレットの大きさを上流側は大きく下流側は小さくすることによって、改質器22f内部で単位容積当たりの触媒表面積を

変化させ、上流側で進行する発熱反応である酸化反応の反応速度を吸熱反応である改質反応に比べて相対的に抑えている。したがって、吸熱反応よりも反応速度が速い酸化反応で生じる熱量によって触媒温度が上昇しすぎてしまうのを抑えることができる。このように触媒温度が上昇しすぎることがないため、触媒金属（本実施例ではCu-Zn触媒）が非所望の高温にさらされることによって劣化し、シンタリングなどの不都合を起こしてしまうことがない。また、触媒温度が上昇しすぎることに起因して既述した正常な反応以外の反応が進行して非所望の副生成物が生じてしまうことがない。さらに、改質器22fの下流側では小粒ペレットを充填する構成とすることによって、改質器22fの下流側で進行する改質反応に関わる改質触媒の表面積を確保し、改質反応の反応速度が不必要に低下してしまうのを防いでいる。また、上流側で進行する酸化反応の反応速度を抑えることによって、酸化反応が進行する領域がより下流側にまで広がり、これによって吸熱反応である改質反応が充分に活発化される温度に昇温される領域がより下流域にまで広がる。したがって、改質器22fにおいて改質器の単位容積当たりの改質反応の効率を向上させることができる。

【0143】本実施例の改質器22fは、上記したように改質器22fに充填する触媒ペレットの粒子の大きさを上流側と下流側とで変えることによって、触媒の温度が上昇しすぎてしまうのを抑えている。したがって、第4実施例のように複数種の触媒を用意する必要がなく、改質反応と酸化反応との両方を促進する活性を有する単一の触媒金属によって改質器22fを構成することができる。また、改質器22fの入り口部において原燃料ガスに圧縮空気を加える際に、必要な酸素量に相当する量の圧縮空気を予め全量加えておいても、充分に改質器内の温度分布を均一化することができるため、酸化ガスを複数箇所から導入する必要がなく、配管などの複雑化を抑えることができ、改質器全体の構成を簡素化することができる。

【0144】上記した第5実施例の改質器22fは、触媒金属によって2種類の大きさのペレットを形成し、改質器22f内に充填するペレットの大きさを、改質器22fの上流側と下流側とで異ならせる構成とした。ここで、触媒の総表面積を改質器の上流側と下流側とで異なることができるならば、改質器22fの構成は上記とは異なるものとしてもよい。例えば、改質器22fの内部に触媒ペレットを充填する代わりに、改質器22fをハニカムによって形成することとしてもよい。この場合には、上流部と下流部とでハニカムを構成する各セルの断面積が異なるように形成し、上流部は各セルの断面積を大きく、下流部は各セルの断面積を小さく形成すればよい。

【0145】さらに、第5実施例の改質器22fでは、大粒ペレットを充填した領域の大きさと小粒ペレットを

充填した領域の大きさとの比が約1:2となるように形成したが、上流側の触媒表面積を小さくすることによって触媒温度が上昇しすぎてしまうのを抑える効果が得られるならば、大粒ペレットを充填した領域の大きさと小粒ペレットを充填した領域の大きさとの比は異なる値としてもよい。また、本実施例の改質器22fには、既述した大きさを備えた大粒ペレットと小粒ペレットとの2種類の大きさのペレットを充填することとしたが、ペレットの大きさは既述した値に限るものではなく、また、改質器内での触媒表面積の変化が3段階以上となるように構成してもよい。

【0146】以上説明した第5実施例では、改質器内の上流側と下流側とで触媒表面積の大きさを変えることによって発熱反応である酸化反応の進行を改質反応の進行に比べて抑え、触媒温度の過剰な上昇を抑えることとした。次に、第6実施例として、改質器内の上流側と下流側とで通過する原燃料ガスの流速を変えることによって発熱反応である酸化反応の進行を改質反応の進行に比べて抑え、触媒温度の過剰な上昇を抑えることとした構成を示す。

【0147】図15は、第6実施例の改質器22gの構成を表す説明図である。第6実施例の改質器22gが備える改質部91には改質触媒であるCu-Zn触媒で形成したペレットが充填されている。この改質器22gには、第2燃料供給路79を介して原燃料ガスが供給されており、第2燃料供給路79と改質器22gとの接続部よりも上流で第2燃料供給路79に接続する第1空気供給路75を介して酸化ガスである圧縮空気が供給されている。本実施例の改質器22gは略円錐台形の形状を有し、底面側には第2燃料供給路79が接続しており頂点側には第3燃料供給路80が接続している。したがって改質器22gは、上流側の流路断面積は広く、下流側へいくほど流路断面積が小さくなるように形成されている。酸素を加えられた後に改質器22gに供給された原燃料ガスは所定の圧力に加圧されているため、流路断面積が広い上流域は遅い流速で通過し、下流域で流路断面積が小さくなるほどその流速は速くなる。本実施例では、このように改質器22gの形状によって改質器22g内で原燃料ガスの流速を変えることで、発熱反応である酸化反応の進行を改質反応の進行に比べて抑え、触媒温度の過剰な上昇を抑えている。このようなガス流速と反応速度との関係については後述する。なお、本実施例では改質器22gの形状によって原燃料ガスの流速を調整しているため、改質部91が備える触媒ペレットとしては均一な大きさに形成されたペレットを用いればよい。第6実施例の改質器22gには、第5実施例で述べた小粒ペレットを充填した。

【0148】改質器22gのように、上流側で原燃料ガスの流速を遅くすることによって発熱反応である酸化反応の進行が抑えられるのは、以下のような理由によるも

のと考えられる。すなわち、原燃料ガスの流速を遅くするとメタノール分子と水分子とが衝突する機会が減少し、触媒表面においてメタノールと水とが揃って酸化反応に供される確率が低下するために、酸化反応の進行が抑えられると考えられる。一方、改質反応においては、吸熱反応である(4)式の反応はメタノール分子が単独で触媒表面において分解される反応であり、原燃料ガスの流速がある程度遅くなてもメタノール分子は過剰に存在し続ける。したがって、改質触媒が改質反応を促進する能力に見合った量のメタノール分子は充分に触媒表面に供給されることになり、改質反応の反応速度は、原燃料ガスの流速を遅くしたことによる影響を受けることが少ないと考えられる。したがって、改質器の上流側で原燃料ガスの流速を遅くすることによって、改質器の上流領域において、改質反応の反応速度に対する酸化反応の相対的な反応速度を遅くすることができる。

【0149】図16は、第6実施例の改質器22gを用いて改質反応を行なうときのガスの流れ方向における触媒温度の変化と、均一な流路断面積を有する改質器を用いて改質反応を行なったときの同じく触媒温度の変化とを比較した結果を示す。均一な流路断面積を有する改質器を用いた場合、すなわち改質器内の原燃料ガスの流速が一定の場合には、入り口部付近から触媒温度は次第に上昇してやがてピークを形成する。これに対して本実施例の改質器22gでは、原燃料ガスの流速が遅い上流側において触媒温度の上昇は緩やかになり、流速を一定とした場合のようなピークは見られない。また、触媒温度上昇後の出口方向への温度の下降も緩やかとなる。

【0150】以上のように構成された第6実施例の改質器22gは、上流側の流路断面積を大きくすることによって上流側の原燃料ガスの流速を遅くし、これによって上流側での酸化反応の相対的な速度を遅くしている。したがって、第5実施例と同様に、吸熱反応よりも反応速度が速い酸化反応で生じる熱量によって触媒温度が上昇しすぎてしまうのを抑えることができる。このように触媒温度が上昇しすぎることがないため、触媒金属(本実施例ではCu-Zn触媒)が非所望の高温にさらされることによって劣化し、シントリングなどの不都合を起こしてしまうことがない。また、触媒温度が上昇しすぎることに起因して既述した正常な反応以外の反応が進行して非所望の副生成物が生じてしまうことがない。さらに、上流側での酸化反応の反応速度を抑えることによって、酸化反応が進行する領域がより下流側にまで広がり、これによって吸熱反応である改質反応が充分に活発化される温度に昇温される領域がより下流域にまで広がる。したがって、改質器22gにおいて改質器の単位容積当たりの改質反応の効率を向上させることができる。

【0151】本実施例の改質器22gは、上記したように改質器22gの流路断面積を上流側と下流側とで変えることによって、触媒の温度が上昇しすぎてしまうのを

抑えている。したがって、第4実施例のように複数種の触媒を用意する必要がなく、改質反応と酸化反応との両方を促進する活性を有する単一の触媒金属によって改質器22gを構成することができる。さらに、触媒が単一の金属で形成されることに加えて、触媒金属で形成したペレットは均一な大きさに調製すればよいため、ペレットの調製がより容易となる。また、改質器22gの入り口部において導入する原燃料ガスに予め酸化ガスを加えておいても、改質器内の温度分布を充分に均一化することができるため、酸化ガスを複数箇所から導入する必要がなく、配管などの複雑化を抑えることができ、改質器全体の構成を簡素化することができる。

【0152】第6実施例では、改質器22gを略円錐台形に形成して上流部の流路断面積を下流部の流路断面積よりも小さくし、原燃料ガスの流速を上流側で遅くなる構成としたが、原燃料ガスの流速が上流側で遅くなるならば、改質器は異なる形状としてもよい。このように、原燃料ガスの流速が上流側で遅くなる改質器の構成の他の一例を図17に示す。図17の改質器22hは略円柱状の形状を備えており、その外周面には原燃料ガス導入路92が形成され、この原燃料ガス導入路92の内側に、改質触媒ペレットが充填された改質部94が設けられている。改質器22hの外周面に形成された原燃料ガス導入路92は、略円柱形に形成された改質器22hの一方の底面において開口している。改質器22hの一方の底面に形成された円形状の開口部は、既述した第2燃料供給路79に接続しており、予め圧縮空気が混合された原燃料ガスをこの第2燃料供給路79から供給される。改質器22hでは、改質部94と原燃料ガス導入路92との境界は、触媒ペレットを保持可能な目の粗さの金属メッシュによって形成されている。そのため、原燃料ガス導入路92から改質部94へは、改質部94の外周面全体から上記金属メッシュを通過して原燃料ガスが導入される。

【0153】改質部94の外周面から改質部94内部に導入された原燃料ガスは、改質触媒の表面を通過する際に改質反応に供されながら、改質器22hの中心軸方向に向かって流れる。ここで、改質器22hにはその中心軸に沿って燃料ガス排出路93が形成されており、改質器22h内で原燃料ガスを改質することによって生じた燃料ガスは、この燃料ガス排出路93に排出される。燃料ガス排出路93は、改質器22hの外表面において、既述した原燃料ガス導入路92が開口する底面とは異なる側の底面で開口している。燃料ガス排出路93の開口部は既述した第3燃料供給路80に接続しており、改質器22hで改質された燃料ガスは燃料ガス排出路93を経由して第3燃料供給路80に排出される。

【0154】以上説明したように、改質器22hは、改質器を略円柱状に形成し、原燃料ガスを改質器の外周部から導入して燃料ガスを中心軸付近から排出することに

よって、改質器内部におけるガスの流速を、上流側では遅く、下流では速くすることが可能となっている。すなわち、ガスの流れ方向に垂直な面を改質器の断面と考えるならば、改質器22hでは断面は常に円柱状となり、この断面の面積は原燃料ガス導入路92に近いほど大きく、燃料ガス排出路93に近いほど小さくなる。このことから、改質器22h内を流れるガスの流速は、燃料ガス排出路93に近づくにつれて次第に速くなるということができる。したがって、改質器22hを用いて改質反応を行なうならば、第6実施例の改質器22gと同様の効果を得ることができる。さらに、改質器22hは略円柱状に形成されているため、略円錐台状に形成された改質器22gに比べて、設置時に生じてしまうデッドスペースの大きさを抑えることができるという利点を有する。

【0155】また、改質器において上流側の方が下流側よりもガスの流速を遅くする他の構成として、改質器の断面を角形に形成することとしてもよい。このような構成の改質器22iを図18に例示する。改質器22iは第6実施例の改質器22gとほぼ同様の構成を備えているが、その形状は略円錐台状ではなく略四角錐台状に形成されている。ここで、略四角錐台状に形成された改質器22iにおける面積の大きい底面側には第2燃料供給路79が接続しており、同じく面積の小さい底面側には第3燃料供給路80が接続している。このように形成された改質器22iの流路断面積は、ガス流路の上流ほど大きくなっているため、改質器22i内を通過するガスの流速は上流ほど遅くなる。このような改質器22iを用いるならば、第6実施例の改質器22gと同様の効果を得ることができる。

【0156】さらに、ガスの流速が上流側と下流側とで異なる構成の改質器を複数個重ねて設置する構成も好適である。このような構成の一例として、改質器22jを図19に例示する。改質器22jは、改質器22iと同様に略四角錐台状に形成された2つの改質部95、96を、ガスの流れる方向が逆向きとなるように重ね合わせた構成を備えている。それぞれの改質部95、96は、流路断面積の大きい底面側から原燃料ガスの供給を受け、流路断面積の小さな底面側から燃料ガスを排出する。

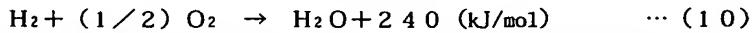
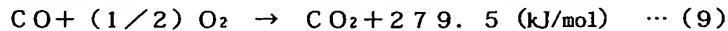
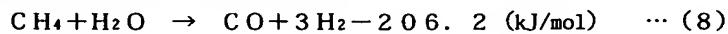
【0157】このような改質器22jによれば、第6実施例の改質器22gや改質器22iと同様の効果に加えて以下のようない効果を奏する。すなわち、改質器22jでは、2つの改質部95、96がガスの流れ方向が逆になるように重ね合わされているため、改質部内の温度分布の状態をさらに均一化することが可能となる。それぞれの改質部95、96は、ガスの流れ方向の上流側ほどガスの流速が遅くなるため、既述したように上流側では原燃料の酸化反応の速度が抑えられ、各改質部の上流域で急激に温度が上昇してしまうことがない。しかしながら

ら、原燃料ガス中に酸素が多く含有されている上流側では酸素の含有率が低い下流側に比べて酸化反応が活発に起こるため、上流側の方が下流側に比べてある程度温度は高くなる。改質器22jでは、2つの改質部95, 96をガスの流れ方向が逆になるように重ねて設置しているため、より高温になる上流部とより低温になる下流部とが隣接して熱交換し、改質器22j全体における温度分布の均一化が進む。したがって、酸化反応で生じた熱量によって改質器内が部分的に昇温しすぎてしまうのをさらに抑えることができ、また、改質器22jの下流側の温度を上昇させることによって、改質器22jの下流側で改質反応をより活発化して改質器全体の反応効率を向上させることができる。さらに、略四角錐台状の改質部を重ねて全体を略四角柱状に形成することによって、改質器22j全体の形状をコンパクトにして設置時のデッドスペースを小さくすることが可能となる。

【0158】既述した第6実施例の改質器22gないし22jでは、改質器の上流側と下流側とで改質器の断面積を変えることによって上流側における酸化反応の反応速度を抑えているため、改質器内部には大きさの揃ったペレットを充填することとしても上記した効果を得ることができる。ここで、第6実施例の改質器22gないし22jにおいて、ガスの流れ方向の上流側には粒子の大きな触媒ペレットを充填し、下流側には粒子の小さな触媒ペレットを充填し、上流側での酸化反応をさらに抑えて改質器内の温度分布のさらなる均一化を図ることとしてもよい。

【0159】以上説明した本発明の第1ないし第6実施例の改質器は、図1に示した構成を有する燃料電池システム20に備えられることとしたが、これらの改質器を備える燃料電池システムは図1とは異なる構成を有することとしてもよい。図20に、図1とは異なる構成の例として燃料電池システム20Aの構成を示す。図20の燃料電池システム20Aにおいて、第1実施例の燃料電池システム20と共に構成については同じ番号を付して説明を省略し、異なる構成についてのみ説明することとする。

【0160】図20の燃料電池システム20Aでは、燃料電池40の酸素極側から排出された酸化排ガスは、圧縮機32に供給される代わりに、酸化排ガス路73を介して凝縮水回収器39に供給される。燃料電池40で電気化学反応が進行する際には、燃料電池40の酸素極側において既述した(2)式の反応によって水が生じる。そのため燃料電池システム20Aでは、電池反応による



【0166】メタンの水蒸気改質を行なう場合には、最初に(8)式に示した吸熱反応によってメタンの分解が行なわれる。このときメタンは水(水蒸気)と反応して

生成水を含有する酸化排ガスを凝縮水回収器39に導いて、酸化排ガス中の生成水を凝縮させて回収し、回収した水を再利用している。凝縮水回収器39で回収された生成水は、水回路35を介して水タンク30に供給され、蒸発器24を経て改質器22で行なわれる原燃料の水蒸気改質に供される。

【0161】凝縮水回収器39で生成水を回収された酸化排ガスは、排ガス回路33を経由して圧縮機32に併設されたバーナ34に供給される。燃料電池40での電気化学反応に供された後排出される酸化排ガスには、既述したように酸素が残留しているため、バーナ34に供給された酸化排ガスは、バーナ34での燃焼反応に要する酸化ガスとして働く。なお、燃料電池システム20Aでは、燃料電池40からの酸化排ガスは上述したように凝縮水回収器39に導かれるため、エアタンク36に圧縮空気を供給する圧縮機32のコンプレッサ32bへは外気のみが供給される。

【0162】以上説明したように、上記第1ないし第4実施例の改質器を備える燃料電池システムでは、改質反応で要する熱量を改質器内部で発生させる構成としたことによって、改質器を始めとする燃料電池システム各部の小型化が可能となると共にシステム構成の簡素化が可能となった。従って、上記燃料電池システムは、電気自動車の駆動用電源として車載して用いる場合のように、設置可能なスペースに厳しい制限がある場合において特に有利となる。

【0163】第1ないし第4実施例においては、メタノールを原燃料とし、これを改質して水素リッチな燃料ガスを生成する構成とした。メタノールは原燃料として使用可能な炭化水素の中では比較的穏やかな条件で水蒸気改質を行なうことが可能であるため、改質装置の大型化を抑えることができ、燃料電池システムを車両駆動用の電源として用いる場合などでは特に有利であるが、他の炭化水素系燃料を改質する場合にも本発明を適用することが可能である。以下に、他の炭化水素系燃料を水蒸気改質する反応について説明する。

【0164】まず最初に天然ガスを原燃料として用いる場合について説明する。天然ガスはその主成分がメタンであるためメタンの改質反応について述べる。以下に、メタンを水蒸気改質する場合に起こるメタンの分解反応を(8)式として示し、改質反応時に酸素を加えることで進行する一酸化炭素の酸化反応と水素の酸化反応とをそれぞれ(9)式および(10)式として示す。

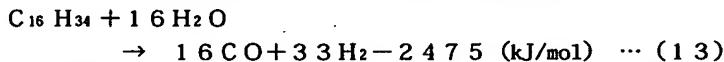
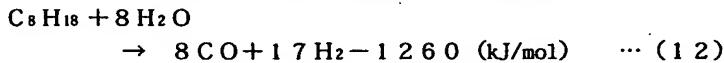
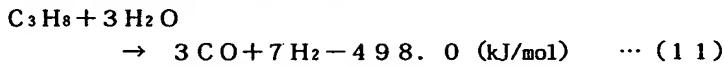
【0165】

一酸化炭素と水素を生じる。ここで生じた一酸化炭素は、(5)式に示したシフト反応に従って水と反応して二酸化炭素と水素とを生じたり、あるいは、酸素が供給

されると(9)式の反応によって二酸化炭素を生じる。また、(8)式に示すメタンの分解反応によって生じた水素の一部は、(10)式に示す酸化反応に供されて水を生じる。(10)式の酸化反応によって生じた水は、(8)式に示すメタンの分解反応や(5)式に示した一酸化炭素を酸化するシフト反応において用いられるため、上記した反応を経ることによって、最終的にメタンは二酸化炭素を含有する水素リッチガスに改質される。なお、これらの反応はニッケル等の触媒を用いて促進することができる。

【0167】ここで、メタンを原燃料として改質反応を行なう場合には、吸熱を伴うメタンの分解反応が最初に起こるため、メタノールを原燃料として酸素の存在下で改質反応を行なう場合のように、最初に発熱を伴う改質反応を行なって、その後進行する吸熱反応で要する熱量を供給するということができない。しかしながら、この場合には、改質器に先だって設けた蒸発器においてメタンを含む原燃料ガスを充分に昇温させてから改質器に導く構成としておけば、改質器ではメタンが自身で持ち込んだ熱量を用いて(8)式に示したメタンの分解反応を開始することができる。(8)式に示したメタンの分解反応がいくらかでも始まれば、直ちに(5)式のシフト反応および(9)式、(10)式の酸化反応などの発熱反応が始まって熱量を供給するようになる。そのため、この熱量を利用して引き続き(8)式のメタンの分解反応を起こすことが可能となって、改質器の内部で進行する反応間で発熱と吸熱とのバランスをとりながら原燃料の改質を行なうことができる。

【0168】このように、メタンを原燃料として水蒸気



【0171】上記いずれの原燃料を用いる場合もメタンを原燃料とする場合と同様に、改質器に酸素を供給する場合には、原燃料の分解反応が起こった後には(5)式に示した一酸化炭素のシフト反応および(9)式、(10)式に示した酸化反応が進行する。改質器の内部で発熱を伴う酸化反応が起きるため、改質器で進行する吸熱を伴う反応のために、外部から供給する熱量を削減することができる。改質器に供給する原燃料ガスを予め所定温度以上に昇温したり、改質器の入り口付近に熱源を設けて吸熱反応で要する熱量を補えば、その後の改質反応は外部から熱量を供給することなく進行させることができるとなる。

【0172】また、既述した説明では改質した燃料ガスは固体高分子型燃料電池において利用する構成としたが、本発明の燃料改質方法および燃料改質装置は、リン

改質を行なって水素リッチな燃料ガスを生成する際にも、改質器に酸素を供給することによって発熱を伴う酸化反応を行なわせ、吸熱を伴う分解反応で要する熱量を内部で供給することができる。従って、第1ないし第4実施例で示したメタノールの改質反応の場合と同様に、吸熱を伴う改質反応で要する熱量を供給するために外部から供給する熱量を削減することができる。特に、改質器の温度分布の状態などに応じて改質器に供給する酸素の量および供給する位置を制御して、(5)式のシフト反応および(9)式、(10)式の酸化反応の割合を調節するならば、必要な熱量を不足なく供給することができる。改質器を加熱する外部熱源が不要となる。もとより、改質器の入り口部には熱源を設け、(8)式に示すメタンの分解反応を促進することとしても良い。なお、天然ガスとして都市ガスを用いる場合には、改質器に先だって脱硫器を設け、付臭剤として添加されている有機硫黄酸化物の除去を行なうことが望ましい。

【0169】以上、天然ガスを原燃料として用いる場合について説明したが、この他、L P ガス(原燃料成分はプロパン)、ガソリン(原燃料成分はn-オクタンまたはイソオクタン)、軽油(原燃料成分はn-セタン)等を原燃料として用いる場合にも、本発明を適用して、改質器内部で発熱反応である酸化反応を行なって、吸熱を伴う改質反応に要する熱量を供給することが可能である。以下、これらについて説明する。(11)式はプロパンの分解反応、(12)式はオクタンの分解反応、(13)式はセタンの分解反応を示す。

【0170】

【0171】上記いずれの原燃料を用いる場合もメタンを原燃料とする場合と同様に、改質器に酸素を供給する場合には、原燃料の分解反応が起こった後には(5)式に示した一酸化炭素のシフト反応および(9)式、(10)式に示した酸化反応が進行する。改質器の内部で発熱を伴う酸化反応が起きるため、改質器で進行する吸熱を伴う反応のために、外部から供給する熱量を削減することができる。改質器に供給する原燃料ガスを予め所定温度以上に昇温したり、改質器の入り口付近に熱源を設けて吸熱反応で要する熱量を補えば、その後の改質反応は外部から熱量を供給することなく進行させることができるとなる。

【0173】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる様態で実施し得ることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適な一実施例である燃料電池システ

ム20の構成を示すブロック図である。

【図2】燃料電池40が備える単セル48の構成を示す断面模式図である。

【図3】改質器22の構成を表わす説明図である。

【図4】改質器22の内部の温度分布の様子を示す説明図である。

【図5】改質器22aの構成を表わす説明図である。

【図6】改質器22aの内部の温度分布の様子を示す説明図である。

【図7】改質器22bの構成を表わす説明図である。

【図8】改質器22cの構成を表わす説明図である。

【図9】改質器22cの内部の温度分布の様子を示す説明図である。

【図10】改質器22dの構成を表わす説明図である。

【図11】改質器22eの構成を表わす説明図である。

【図12】改質器22fの構成を表わす説明図である。

【図13】大粒ペレットを充填した改質器および小粒ペレットを用いた改質器の内部における触媒温度の変化の様子を表わした説明図である。

【図14】改質器22fの内部の温度分布の様子を示す説明図である。

【図15】改質器22gの構成を表わす説明図である。

【図16】改質器22gの内部の温度分布の様子を示す説明図である。

【図17】改質器22hの構成を表わす説明図である。

【図18】改質器22iの構成を表わす説明図である。

【図19】改質器22jの構成を表わす説明図である。

【図20】燃料電池システム20Aの構成を示すブロック図である。

【図21】従来用いられてきたヒータを備える改質器における内部の温度分布の様子を示す説明図である。

【符号の説明】

20, 20A…燃料電池システム

22~22j…改質器

23, 23b…改質部

24…蒸発器

26…CO低減部

28…メタノールタンク

30…水タンク

31…第4温度センサ

32…圧縮機

32a…タービン

32b…コンプレッサ

32c…シャフト

33…排ガス回収路

34…バーナ

35…水回収路

36…エアタンク

38…コンプレッサ

39…凝縮水回収路

40…燃料電池

41…電解質膜

42…アノード

43…カソード

44, 45…セパレータ

44P, 45P…燃料ガス流路

46, 47…集電板

48…単セル

50…制御部

52…入出力ポート

54…CPU

56…ROM

58…RAM

60…第1温度センサ

61…第2温度センサ

62…第3温度センサ

63…第1ポンプ

64…第2ポンプ

65…第3ポンプ

66…第1流量調整器

67…第2流量調整器

68…圧力センサ

69…空気導入路

70…メタノール流路

71…メタノール分岐路

72…給水路

73…酸化排ガス路

74…燃料排出路

75…第1空気供給路

76…第2空気供給路

77…第3空気供給路

78…第1燃料供給路

79…第2燃料供給路

80…第3燃料供給路

81…第4燃料供給路

82…空気供給分岐路

83…調節穴

84…ヒートパイプ

85…改質管

86…導熱部

87…第1触媒層

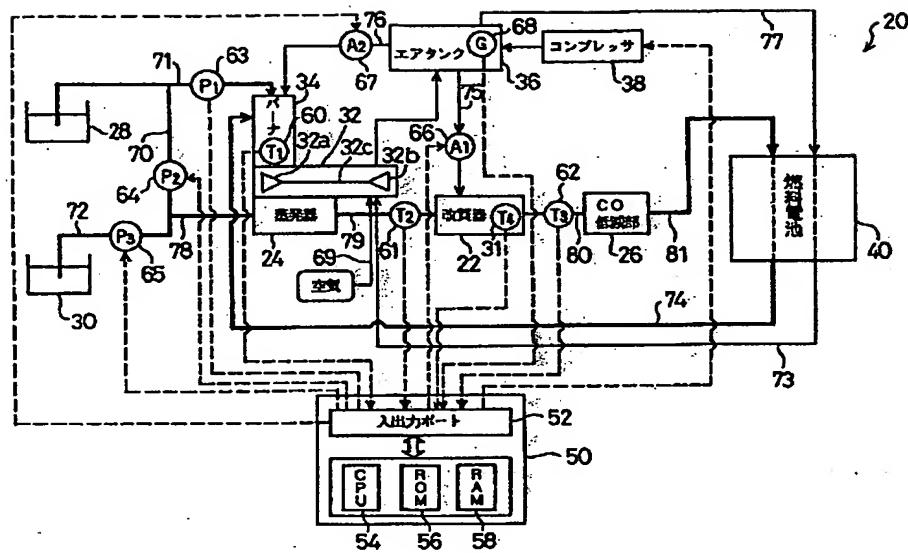
88…第2触媒層

89~91, 94~96…改質部

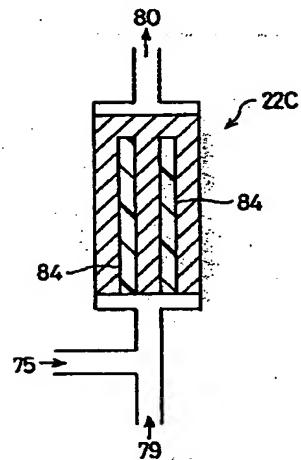
92…原燃料ガス導入路

93…燃料ガス排出路

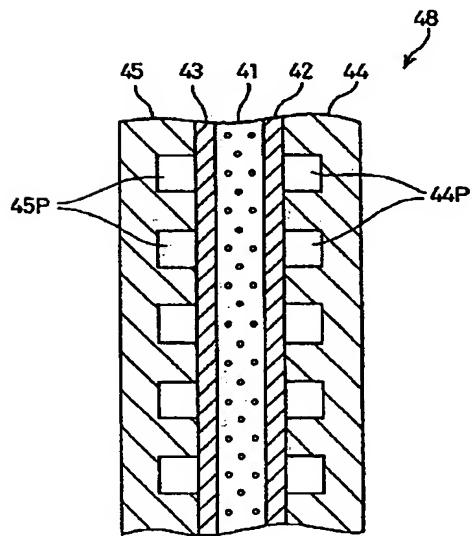
【図1】



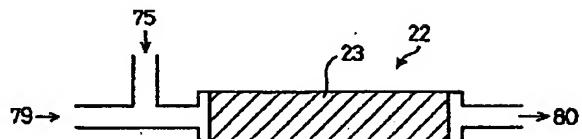
【図8】



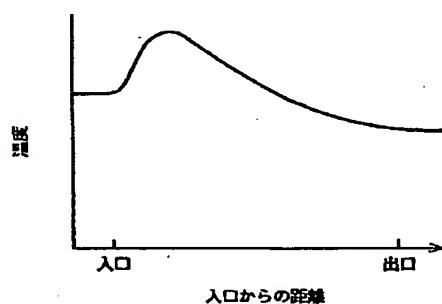
【図2】



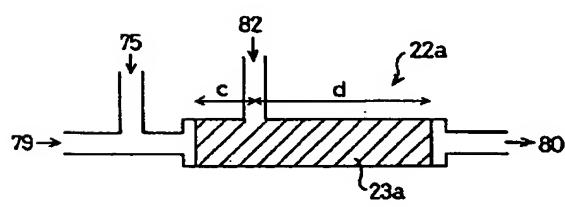
【図3】



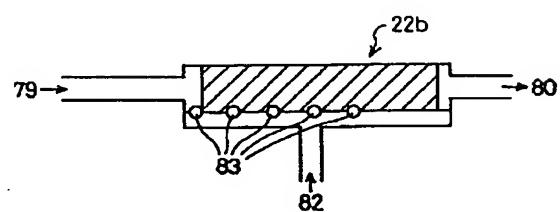
【図4】



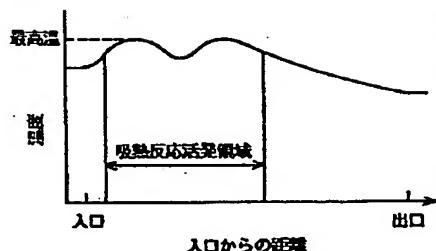
【図5】



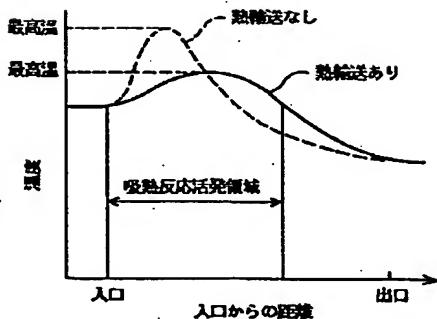
【図7】



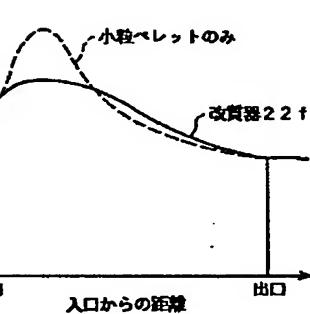
【図6】



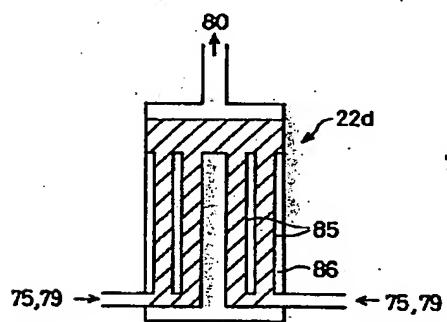
【図9】



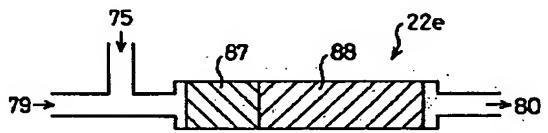
【図14】



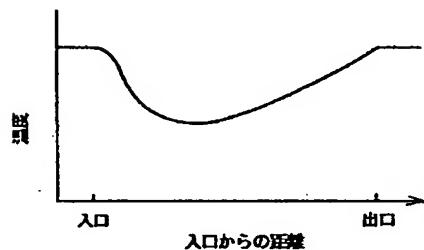
【図10】



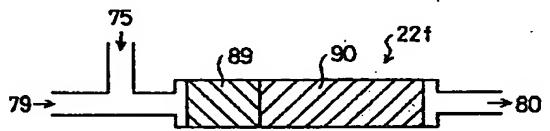
【図11】



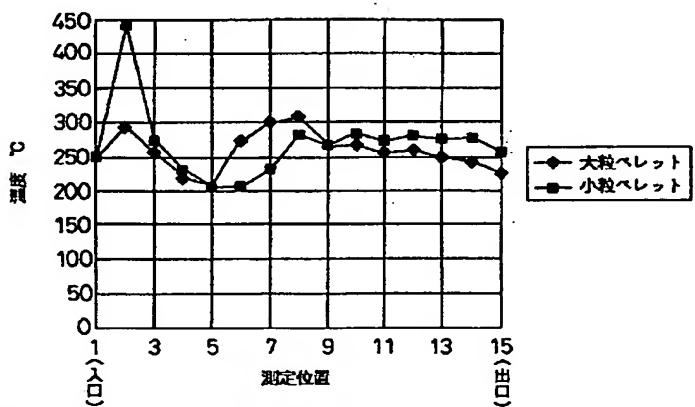
【図21】



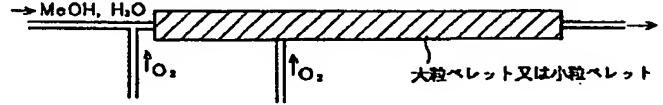
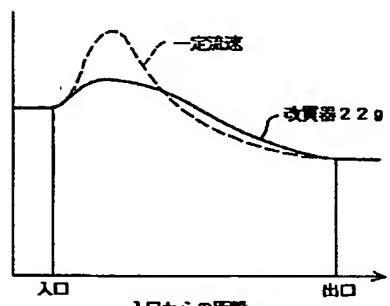
【図12】



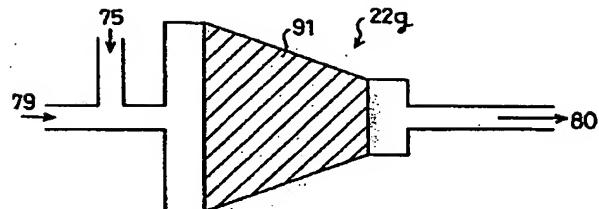
【図13】



【図16】

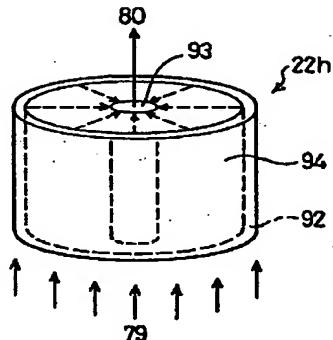


【 1 5】

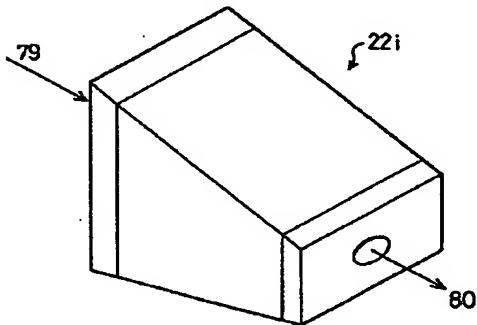


【図18】

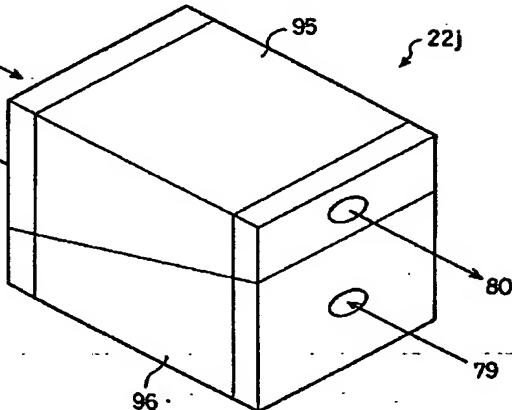
【四 17】



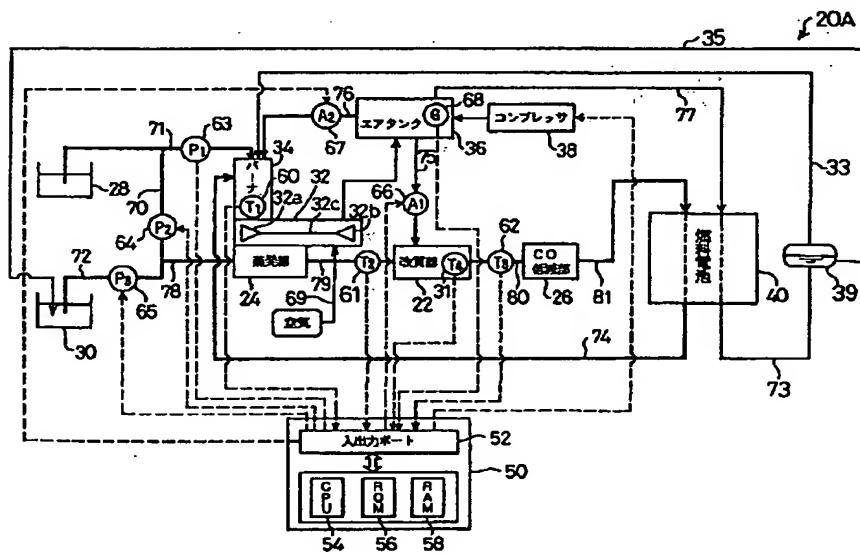
【图 19】



79



[图20]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.